

N° D'ORDRE :

7

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTE DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre BONICHON

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. B.

Soutenue le novembre 1933 devant la Commission d'examen.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE

DÈS

ALCOOLS ET DES ESTERS TERPENIQUES

Président MM. DUPONT.... professeur,
Examineurs { KIRRMANN. professeur,
TRUCHET... professeur,

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

—
1933

N° D'ORDRE :

7

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTE DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Pierre BONICHON

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. B.

Soutenue le novembre 1933 devant la Commission d'examen.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE

DES

ALCOOLS ET DES ESTERS TERPENIQUES

Président..... MM. DUPONT.... professeur,
Examineurs { KIRRMANN. professeur,
TRUCHET... professeur,

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen.....</i>	DUPONT.....	Chimie industrielle.
<i>Doyens</i>	PADÉ.....	Recteur de l'Académie de Dijon.
<i>honoraires...</i>	PICART.....	Astronomie.
	BÉNARD.	
	VÈZES.	
<i>Professeurs</i>	VIGOUROUX.	
<i>honoraires...</i>	SAUVAGEAU.	
	BOUNHIOL.	
	DEVAUX.	
	RICHARD.	
	PICART.....	Astronomie.
	GUINCHANT.	Physique générale.
	DUPONT....	Chimie industrielle.
	CHAINE. ...	Anatomie comparée et Embryo- génie.
	TROUSSET. .	Mécanique rationnelle.
	MERCIER....	Physique expérimentale.
	DAGUIN.....	Géologie et Minéralogie.
<i>Professeurs..</i>	DAURE.	Physique.
	KIRRMANN..	Chimie minérale et Chimie phy- sique.
	FEYTAUD....	Zoologie et Physiologie animale.
	DANGEARD ..	Botanique.
	GENEVOIS...	Physiologie végétale et chimie biologique.
	TRUCHET....	Chimie organique.
	MILLOUX....	Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
<i>Maître de</i>	MANVILLE.	
<i>conf. honore.</i>		
<i>Maîtres de</i>	AVEL	Zoologie.
<i>conférences .</i>	GARD	Botanique.
	BRUS.....	Chimie.
<i>Maître de</i>	ARRIVAUT.	
<i>conf. adjoint</i>		
<i>Secrétaire...</i>	ARTIGUELONG.	



A MON PERE

A MA MERE

Témoignage d'affection et de profonde
reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON FRERE



A TOUS LES MIENS

A MON MAITRE

MONSIEUR G. DUPONT

*Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Directeur de l'Institut du Pin,
Professeur de Chimie industrielle,
Chevalier de la Légion d'honneur.*

Hommage respectueux de ma reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RICHARD

Directeur honoraire de l'Ecole de Chimie de Bordeaux
Professeur honoraire,
Chevalier de la Légion d'honneur.

A MES PROFESSEURS
DE LA FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROGRAPHIQUE

DES

ALCOOLS ET DES ESTERS TERPENIQUES

INTRODUCTION

La découverte d'une nouvelle forme de l'analyse spectrale en 1928 par le physicien hindou Raman ⁽¹⁾ dota la chimie d'un moyen sûr et rapide permettant l'examen de la molécule.

Si la spectroscopie permet d'identifier les atomes, ce phénomène optique est susceptible de fournir des indications précises sur la structure de la molécule.

Eclairons avec une lumière monochromatique un corps liquide isotrope contenu dans un tube placé perpendiculairement au faisceau émis par la source lumineuse; en regardant le tube suivant son axe, on aperçoit le pinceau lumineux qui le traverse.

Si l'on étudie au spectographe la lumière ainsi diffusée, on peut observer sur la plaque photographique, après une durée suffisante de pose, que la lumière n'est plus monochromatique; le spectre obtenu présente en effet :

1° une raie spectrale très intense et surexposée correspondant à la fréquence excitatrice N_0 ;

(1) C. V. Raman, *Ind. J. of Physic*, 1928, t. II, p. 387.

2° des raies beaucoup moins intenses dont les fréquences peuvent être exprimées par les nombres :

$$N_0 + n, N_0 + n_2 \dots N_0 - n_1, N_0 - n_2.$$

Ce sont les nombres n_1, n_2 que l'on appelle fréquences Raman.

L'expérience a montré que les raies n_1, n_2 sont indépendantes de la fréquence excitatrice et sont caractéristiques de la nature du milieu.

Les raies de fréquences $N_0 + n_1$ sont dites raies positives, les raies de fréquences $N_0 - n_1$ sont les raies négatives. Les raies positives étant d'intensité beaucoup plus faible que les raies négatives, et comme elles ne présentent aucun intérêt au point de vue chimique, nous les avons négligées au cours de notre travail.

Le principe du phénomène peut s'expliquer comme suit : si l'on considère dans une molécule une liaison entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène, par exemple, la théorie des quanta permet de penser que ces deux atomes peuvent prendre non pas une position mais plusieurs positions d'équilibre différant l'une de l'autre par l'absorption ou l'émission d'un quantum d'énergie q_1 . La molécule étant éclairée par un rayon monochromatique de fréquence N_0 recevra des quanta que l'on sait égaux à $Q_0 = hN_0$ (h étant ce que l'on appelle la constante de Plank).

Une partie de cette énergie pourra être utilisée pour activer la liaison C-H, par exemple, activation qui nécessitera un quantum Q_1 . La molécule ne pourra donc plus émettre que le reliquat de l'énergie reçue $q_1 = Q_0 - Q_1$.

Il correspondra à cette émission, sur le spectre, une raie de fréquence réduite N_1 :

$$N_1 = \frac{q_1}{h} = \frac{Q_0 - Q_1}{h} = N_0 - \frac{Q_1}{h} = N_0 - n_1$$

La fréquence Raman n_1 représentera donc la vibration relative au quantum d'activation de la liaison C-H,

La grandeur des quanta d'activation étant modifiée par l'action des atomes voisins de la molécule, la position de la raie correspondante du spectre sera variable avec la nature et la disposition des divers autres atomes constituant la molécule.

On comprend donc :

1° l'existence pour chaque molécule d'un spectre parfaitement déterminé;

2° l'importance que pourra avoir, pour déterminer la structure même de la molécule, la mesure précise des fréquences Raman et la comparaison des spectres de molécules des corps voisins;

3° enfin la possibilité d'aborder par cette voie l'étude précise de la molécule, et en particulier les dispositions spatiales non symétriques qui créent l'isomérisie *cis-trans*.

En série terpénique, un grand nombre de composés possèdent la même formule brute et ne diffèrent entre eux que par la position de leurs liaisons ou bien de leurs fonctions.

Les méthodes purement chimiques arrivaient péniblement à les différencier. MM. Dupont, Daure et Allard⁽²⁾ ont montré, dans une communication, de quel secours pourrait être l'analyse spectrale. Ces auteurs ont donc entrepris la création d'un catalogue qui servirait à l'identification de ces mélanges complexes que l'on rencontre si souvent dans cette série.

Nous avons cherché à apporter notre modeste concours à cette œuvre. Certains alcools de la série terpénique, fondant à des températures assez élevées (bornéol, camphénylol, menthol, etc.), ne permettaient pas l'obtention de leur spectre. Ceci nous conduisit à préparer quelques-uns de leurs dérivés liquides et à en faire l'analyse spectrale afin de voir s'il est possible de déduire de leurs spectres celui de l'alcool générateur. Nous avons comparé les spectres obtenus pour voir si, comme dans les carbures, le déplacement de la double liai-

(2) Dupont, Daure et Allard, *B. Soc.*, 1932, p. 1401.

son de la fonction alcoolique, et l'hydrogénation d'une liaison $C=C$, faisait varier la position des raies Raman. Enfin, nous avons appliqué l'effet Raman à l'isomérisie *cis-trans* des alcools terpéniques. Ce travail se divise en quatre chapitres :

- 1° Préparation et constantes des alcools et des esters étudiés;
- 2° Spectres Raman de ces corps;
- 3° Discussion des spectres des alcools;
- 4° Discussion des spectres des esters. Etude des spectres des esters de bornyle et d'isobornyle.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut du Pin. Je tiens, avant de commencer son exposé, à remercier tout particulièrement M. G. Dupont, Doyen de la Faculté des Sciences, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans ses laboratoires et les précieux conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches,

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION ET CONSTANTES DES ALCOOLS ET DES ESTERS SOUMIS A L'ANALYSE SPECTRALE

Généralités.

1° CLASSIFICATION DES ALCOOLS ÉTUDIÉS.

Nous avons classé les alcools en trois groupes :

Alcools monocycliques saturés :	{	Menthol	I
	{	Carvomenthol	II
Alcools monocycliques éthyléniques :	{	Isopulégol	III
	{	Pulégol	IV
	{	Dihydrocarvéol	V
	{	Terpinéol α	VI
Alcools bicycliques saturés :	{	Bornéol	VII
	{	et Isobornéol	



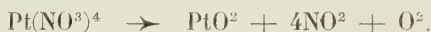
2° PRÉPARATION DES ALCOOLS.

Nous avons préparé certains des alcools étudiés par hydrogénéation des cétones correspondantes. Cette hydrogénéation a été effectuée soit à l'alcool et au sodium, soit directement par l'hydrogène en présence d'oxyde de platine comme catalyseur. L'oxyde de platine a été préparé par la méthode d'Adams⁽¹⁾ comme il suit :

Dans une capsule en porcelaine, on prépare une solution de 3 g. 5 d'acide chloroplatinique commercial (nous comptons l'acide chloroplatinique à 40 p. 100 de Pt). On ajoute 10 cm³ d'eau plus 35 grammes de nitrite de soude :



On évapore doucement à sec en montant à 350/370 degrés. Au bout de dix minutes, le mélange fond et il se dégage des oxydes d'azote et un précipité d'oxyde brun de Pt se sépare. Pendant cette opération, la masse doit constamment être agitée.



Après quinze minutes, la température monte à 450 degrés et le dégagement de gaz décroît; après vingt minutes, la température monte à 550 degrés. Le dégagement des oxydes d'azote cesse. On conserve cette température pendant trente minutes et on obtient alors un catalyseur avec un maximum d'activité. On refroidit et on traite par 50 cm³ d'eau :



On filtre et on lave à l'eau chaude plusieurs fois (rendement=95 p. 100 de la théorie).

Le précipité est alors séché sous vide sulfurique.

Ce platine, très actif, doit, après chaque hydrogénéation, être bien lavé à l'alcool, puis, rapidement, après deux ou

(1) R. Adams, *Org. synth.*, t. VIII, p. 92.

trois lavages à l'éther, on le met dans le vide. On évite ainsi qu'il prenne feu. De cette façon, il peut servir pour un bon nombre d'hydrogénations.

3° PRÉPARATION DES ESTERS.

Esters formiques. — Nous avons fait agir pendant dix heures à 50 degrés un mélange équimoléculaire d'anhydride acétique et d'acide formique sur l'alcool. Après refroidissement, on ajoute un peu d'eau qui précipite l'éther formé, dissout l'acide formique et hydrate l'anhydride acétique en excès. Après plusieurs lavages de la couche huileuse, on sèche et on distille dans le vide.

Esters acétiques. — Pour obtenir ces esters, nous avons dissous l'alcool dans cinq fois son poids de xylène. Cette solution est alors additionnée d'anhydride acétique dans lequel nous avons mis de l'acétate de soude fraîchement fondu et pulvérisé. Le mélange est porté à l'ébullition dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Après cinq heures de chauffe, on ajoute une quantité d'eau suffisante pour faire apparaître la couche huileuse étherée. On chauffe alors un quart d'heure au bain-marie à 100 degrés. On décante, on lave à l'eau chargée de carbonate de soude et l'on entraîne à la vapeur d'eau. On sépare par distillation de xylène de l'éther formé, qui est alors distillé dans le vide.

Esters propioniques et butyriques. — Nous avons chauffé pendant trente heures à 100 degrés un mélange à poids égaux d'alcool et d'acide. Suivant la méthode de Bertram et Walbaum, nous avons utilisé l'acide sulfurique à 50 p. 100 comme catalyseur.

Menthol.

Le menthol analysé était un menthol commercial que nous avons purifié par trois cristallisations dans l'alcool à 95 degrés. Le produit obtenu fondait à 44° $[\alpha]_D = -51^{\circ}5$ en solution alcoolique à 10 p. 100.

FORMATE DE MENTHYLE :

$$\text{Eb}_{18} = 111-112^{\circ}; \quad n_{\text{D}}^{21} = 1,4497; \quad \text{D}_{21} = 0,934;$$

$$[\alpha]_j^{(1)} = -78^{\circ},88.$$

Indice d'acide = 0

Indice d'éther = 274,8

Indice de saponification $\begin{cases} \text{calculé} & : 310 \\ \text{trouvé} & : 274,8 \end{cases}$

Ether = 89,4 %

Alcool non combiné = 10,6 %

R. M. $\begin{cases} \text{calculée} & : 52,50 \\ \text{trouvée} & : 52,94 \end{cases}$

ACÉTATE DE MENTHYLE :

$$\text{Eb}_{22} = 120-122^{\circ}; \quad n_{\text{D}}^{18} = 1,4483;$$

$$\text{D}_{18} = 0,928; \quad [\alpha]_j = -80^{\circ},91.$$

R. M. $\begin{cases} \text{calculée} & : 57,10 \\ \text{trouvée} & : 57,15 \end{cases}$

Ether % = 97,94

I. a. = 0 I. e. = I. s. = 277

ISOPULÉGOMENTHOL. — Nous avons hydrogéné 30 grammes d'isopulégol de constantes :

$$\text{Eb}_{18} = 96,5 - 98^{\circ}, \quad n_{\text{D}}^{18} = 1,4728;$$

$$\text{D}_{16,5} = 0,917; \quad [\alpha]_j = -1^{\circ}72.$$

par 4 grammes d'oxyde de platine.

Nous avons fixé 4 litres d'hydrogène à la vitesse de 600 cm³ à l'heure, puis l'hydrogénation s'est arrêtée. La théorie exigeait la fixation de 4 l. 3.

Après filtration et distillation dans le vide, le produit obtenu avait pour constantes :

$$\text{Eb}_{18} = 104-105^{\circ}; \quad n_{\text{D}}^{21} = 1,4611;$$

$$\text{D}_{21} = 0,907; \quad [\alpha]_j = -16^{\circ},11.$$

R. M. $\begin{cases} \text{calculée} & : 47,55 \\ \text{trouvée} & : 47,20 \end{cases}$

Point de fusion = 4^o,5.

Phényluréthane fondant à 111-112^o.

(2) $[\alpha]_j$ = Pouvoir rotatoire pour la raie jaune du mercure de longueur d'onde 778 $\mu\mu$.

ACÉTATE D'ISOPULÉGOMENTHYLE. — L'hydrogénation de 30 grammes d'acétate d'isopulégyle dissous dans 20 cm³ d'alcool est très rapide. Nous avons pu fixer les 3 l. 420 à la vitesse de 2 litres à l'heure. L'éther obtenu présentait les caractères physiques suivants :

$$E_{b_{18}} = 108-109; \quad n_D^{22} = 1,4451;$$

$$D_{22} = 0,925; \quad |\alpha|_j = - 24^{\circ},62.$$

$$R. M. \begin{cases} \text{calculée : } 57,40 \\ \text{trouvée : } 56,55 \end{cases}$$

Nous étions partis d'un acétate d'isopulégyle de constantes :

$$E_{b_{18}} = 110-114^{\circ}; \quad n_D^{21} = 1,4562;$$

$$D_{21} = 0,942; \quad |\alpha|_j = - 1^{\circ},16.$$

$$\text{Indice de saponification} = 305,7.$$

ce qui donnait une teneur de 109 p. 100 en éther; nous en avons conclu que notre produit était légèrement souillé par du diacétate de citronnellal. Cet acétate d'isopulégyle impur, soumis à l'hydrogénation, nous a donné un produit ne titrant plus que 99 p. 100 d'éther :

$$I. a. = 0 \quad I. e. = I. s. = 280.$$

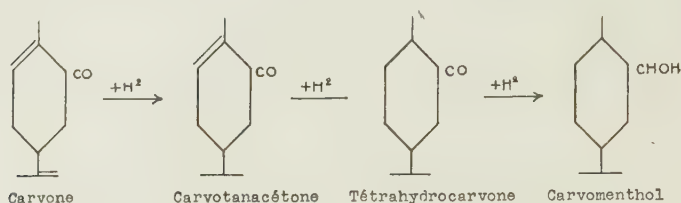
Carvomenthol.

Le carvomenthol a été préparé par hydrogénation de la carvone que l'on a extraite par distillation fractionnée de l'essence de Carvi préalablement déterpénée. Nous avons soumis à l'hydrogénation une fraction de cœur, distillant sous 18 millimètres à 111 degrés :

$$|\alpha|_j = + 64^{\circ},76; \quad D_{18} = 0,965; \quad n_D^{18} = 1,4991.$$

Oxime fondant à 72°.

D'après G. Vavon⁽³⁾, la réduction se ferait en trois temps :



Avec le catalyseur utilisé par nous, l'hydrogénation s'est arrêtée à la fin du deuxième temps, après la fixation de quatre atomes d'hydrogène.

Nous avons obtenu la tétrahydrocarvone qui présentait les caractères physiques suivants :

$$\begin{aligned}
 Eb_{22} &= 104-105^\circ; & n_D^{24} &= 1,4540; \\
 D_{24} &= 0,905; & [\alpha]_D &= -23^\circ,75. \\
 R. M. &\left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : } 46,19 \\ \text{trouvée : } 46,10 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Nous avons caractérisé cette cétone par sa semicarbazone fondant à 152 degrés. La tétrahydrocarvone a été ensuite reprise par un catalyseur neuf qui nous a permis de pousser plus loin l'hydrogénation et d'obtenir l'alcool correspondant : le carvomenthol. Le produit obtenu avait pour constantes :

$$\begin{aligned}
 Eb_{18} &= 105-107^\circ; & n_D^{23} &= 1,4633 \\
 D_{23} &= 0,908; & [\alpha]_D &= -22^\circ,30. \\
 R. M. &\left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : } 47,49 \\ \text{trouvée : } 47,33 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Pour identifier le carvomenthol obtenu, nous avons préparé sa phényluréthane par la méthode de Weehuizen⁽⁴⁾. Bien que nos constantes soient identiques à celles données par Wallach⁽⁵⁾, nous avons obtenu une phényluréthane fondant à 88-90 degrés, alors que cet auteur signale comme point de fusion 74-75 degrés.

(3) G. Vavon, thèse de doctorat, Paris, 1913, p. 83.

(4) F. Weehuizen (R. Tr. ch. P. B., t. 37, p. 266-269; 6. 1918.)

(5) Wallach, *Annalen*, 1893, 277-130.

Isopulégol.

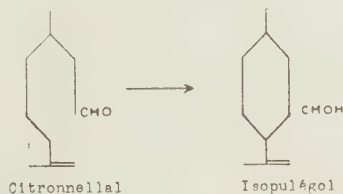
L'isopulégol ne se rencontre pas à l'état naturel. Certains auteurs prétendent l'avoir trouvé à de très faibles doses dans certaines huiles essentielles. Ces huiles contenant toujours du citronnellal, aldéhyde se cyclisant aisément, ne renferment pas obligatoirement à l'origine de l'isopulégol ⁽⁶⁾.

Plusieurs modes d'obtention s'offraient à nous.

Nous aurions pu partir :

- 1° de l'isopulégone naturelle ⁽⁷⁾ qui constitue à peu près 18 p. 100 de la pulégone brute de distillation de l'essence de menthe Pouliot;
- 2° de l'isopulégone obtenue à partir de la pulégone ⁽⁸⁾;
- 3° attendre l'isomérisation spontanée du citronnellal.

A ces méthodes, nous avons préféré celle de Tiemann et Schmidt ⁽⁹⁾, qui consiste à cycliser le citronnellal à cause de sa rapidité et de son bon rendement.



Préparation. — Nous sommes parti d'un citronnellal commercial que l'on a purifié par sa combinaison bisulfitique. Le produit régénéré avait pour constantes :

$$\begin{array}{ll} Eb_{18} = 93^{\circ}; & n_D^{18} = 1,4478; \\ D_{20} = 0,854; & [\alpha]_D^{20} = + 12^{\circ},50. \end{array}$$

(6) MM. Schimmel et Cie avaient constaté qu'il se dégagait une odeur d'isopulégol au cours de la distillation de l'essence de *Barosma pulchella*. (*Bull. Sem. Schimmel*, avril 1909, 99.)

(7) Grignard et Savard, *Bull. Soc. Chim.*, 40, 766.

(8) Harries et Roeder, *Ber.*, 32, 3532, 1899; — Wallach, *Ann.*, 365, 240, 1909; — Semmler, *Ber.*, 38, 146, 1906.

(9) Tiemann et Schmidt, *Ber.*, 1896, 29, 913.

On chauffe 150 grammes de citronnellal avec 100 grammes d'anhydride acétique pendant vingt heures au bain-marie à 160-180 degrés. On obtient ainsi de l'acétate d'isopulégyle que l'on saponifie avec 150 grammes de KOH dissous dans 500 grammes d'alcool. Après la fin de la saponification, on porte le mélange à l'ébullition pendant un quart d'heure. On entraîne à la vapeur d'eau et, après extraction à l'éther, on sèche sur du chlorure de calcium. 73 à 75 p. 100 du citronnellal sont transformés; après distillation dans le vide, le produit obtenu présentait les caractères suivants :

$$Eb_{18} = 96^{\circ}5 - 98^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,4728;$$

$$D = 0,917; \quad [\alpha]_D = -1^{\circ},72.$$

$$R. M. \begin{cases} \text{calculée} : 47,16 \\ \text{trouvée} : 47,16 \end{cases}$$

FORMIATE D'ISOPULÉGYLE :

$$Eb_{24} = 104-106^{\circ}; \quad n_D^{22} = 1,4612;$$

$$D_{22} = 0,952; \quad [\alpha]_D = -3^{\circ},67.$$

$$\text{Indice d'acide} = 0$$

$$\text{Indice d'éther} = 272,9$$

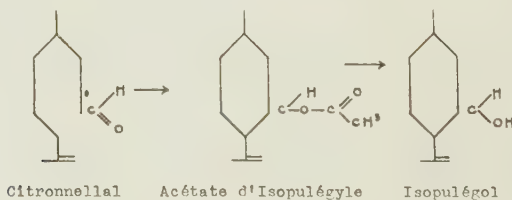
$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{calculé} : 307,6 \\ \text{trouvé} : 272,9 \end{cases}$$

$$\text{Ether} = 88,7 \%$$

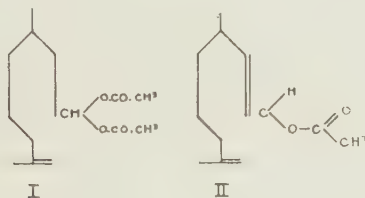
$$\text{Alcool non combiné} = 11,3 \%$$

$$R. M. \begin{cases} \text{calculée} : 52,10 \\ \text{trouvée} : 52,46 \end{cases}$$

ACÉTATE D'ISOPULÉGYLE. — Nous l'avons obtenu directement par la réaction de cyclisation du citronnellal ci-dessous indiqué.



Semmler⁽¹⁰⁾, étudiant la préparation des acétates de formes énoïques des aldéhydes par action de l'anhydride acétique, a montré qu'il devait se former, à côté de l'acétate d'isopulégyle du diacétate de citronnellal (I) et de l'acétate d'énolcitronnellal (II).



Selon Semmler, l'acétate d'énolcitronnellal, par une ébullition prolongée avec l'anhydride acétique, se transformerait en acétate d'isopulégyle.

Le diacétate d'énolcitronnellal ne pouvait nous gêner, car, à la distillation fractionnée, il aurait constitué les produits de queues bouillant à une température plus élevée.

Après avoir porté pendant vingt heures à l'ébullition le mélange d'anhydride acétique et de citronnellal, nous avons lavé jusqu'à neutralité, avec une solution de carbonate de soude, le produit obtenu que l'on a alors entraîné à la vapeur d'eau⁽¹¹⁾. Après rectification dans le vide, notre ester présentait les caractères suivants :

$$\text{Eb}_{18} = 110-114^{\circ}; \quad n_D^{21} = 1,4562;$$

$$D_{21} = 0,942; \quad \alpha_D = 1^{\circ}, 16.$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée} : 56,70 \\ \text{trouvée} : 56,56 \end{cases}$$

$$\text{I. a.} = 0 \quad \text{I. e.} = \text{I. s.} = 305,7$$

$$\text{Ether} = 109 \, \%.$$

(10) Semmler, *Ber.*, 42, 2015, 1909.

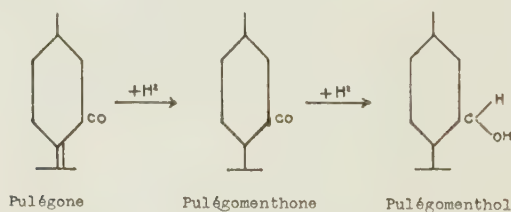
(11) Signalons que Tiemann et Schmidt, en entraînant à la vapeur d'eau les produits d'acétylation du citronnellal, obtinrent surtout du citronnellal, alors que nous eûmes peu ou pas de citronnellal. Ces auteurs attribuèrent ce retour à l'aldéhyde à une saponification de l'acétate d'isopulégyle par la vapeur d'eau.

L'indice de saponification très élevé de cet ester nous prouve que nous sommes en présence d'un peu de diacétate de citronnellal.

Pulégol.

Si l'hydrogénation de la pulégone par le sodium et l'alcool suivait une marche normale, nous serions en droit d'attendre l'alcool correspondant, le pulégol, tandis que l'hydrogénation catalytique doit porter d'abord sur la double liaison.

De nombreux auteurs ont étudié l'hydrogénation de cette cétone. Haller et Martine ⁽¹²⁾, à l'aide du nickel, obtinrent de la menthone. Skita et Ritter ⁽¹³⁾, hydrogénant avec du palladium colloïdal, eurent de la pulégomenthone souillée de traces de pulégomenthol. G. Vavon ⁽¹⁴⁾, avec son noir de platine, étudia en détails la marche de l'hydrogénation en suivant au polarimètre les variations de rotation au fur et à mesure que l'absorption d'hydrogène se poursuivait. Dans tous ces cas, la réaction se produit comme il suit :



Aucun de ces auteurs ne signale avoir obtenu des traces de pulégol.

Nous avons repris les expériences de Tiemann et Schmidt ⁽¹⁵⁾ qui avaient conclu qu'à côté du menthol il y avait formation d'un peu de pulégol.

Nous avons extrait la pulégone de l'essence de menthe Pou-

(12) Haller et Martine, *C. R.*, 1905, t. CXL, p. 1299.

(13) Skita et Ritter, *Ber.*, 1910, 43, p. 3393.

(14) G. Vavon, thèse doctorat, Paris, 1913, p. 97.

(15) Tiemann et Schmidt, *Ber.*, 1896, 29, p. 903.

liot par distillation fractionnée à la colonne Dupont de 50 centimètres (16) :

Une fraction de cœur ayant pour constantes :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{18} &= 105^\circ; & \text{D}_{29} &= 0,933; \\ n_D^{19} &= 1,4861; & [\alpha]_D &= + 26^\circ,20. \end{aligned}$$

a été traitée par le bisulfite de soude, selon la méthode de Grignard et Savard (17), pour isoler l'isopulégone qu'elle aurait pu contenir. La pulégone régénérée de la combinaison bisulfitique a été hydrogénée au sodium et à l'alcool. 175 grammes de cette cétone sont traités par 125 grammes de sodium. On précipite par l'eau et on extrait à l'éther, on sèche et on fractionne sous vide.

Fractions	Eb_{18}	D_{19}	n_D^{18}	$[\alpha]_D$ (5 cm) (3).
1	70-103°	0,913	1,4634	— 3°,65
2	104-107°	0,919	1,4687	— 6°,44
3	107-108°	0,921	1,4689	— 8°
4	Pinacônes.			

L'analyse spectrale a révélé la présence de 3 à 4 p. 100 de pulégone dans la fraction 2, alors que la fraction 3 ne semblait pas en contenir. Pour le vérifier, nous avons agité pendant un mois cette fraction avec du bisulfite de soude, nous n'avons eu aucune combinaison. Ce produit nous a donné une phényluréthane, fondant à 112 degrés, point de fusion caractéristique de la menthyle-phényluréthane.

L'étude du spectre de la fraction 3 nous montrera qu'à côté du menthol cette fraction contient d'assez fortes proportions d'un corps éthylénique qui paraît être le pulégol.

Dihydrocarvéol.

20 grammes de carvone sont dissous dans 200 cm³ d'alcool absolu. On ajoute rapidement 24 grammes de sodium. A la

(16) G. Dupont, *Ann. de chimie*, 31 août 1923, p. 207.

(17) Grignard et Savard, *C. R.*, t. 182, p. 422, 2, 1926.

(18) $\alpha_D^{5\text{cm}}$ = rotation, pour un tube de 5 centimètres de long et pour la raie jaune du mercure de longueur d'onde $\lambda = 577 \mu\mu$.

fin de la réaction, il est nécessaire d'ajouter de l'alcool pour détruire le sodium en excès.

On entraîne le produit à la vapeur d'eau, le dihydrocarvéol surnage en couche huileuse. On le sépare complètement de l'alcool entraîné, qui en contient en dissolution, par addition d'eau. On extrait à l'éther et on sèche sur le sulfate de soude anhydre. Après distillation, on obtient un produit présentant les caractères physiques suivants :

$$\begin{array}{ll} \text{Eb}_{19} = 112-113^{\circ}; & n_D^{22,5} = 1,4811; \\ D_{22,5} = 0,933; & [\alpha]_D = + 32^{\circ},74. \end{array}$$

$$\text{R. M.} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : } 47,15 \\ \text{trouvée : } 46,95 \end{array} \right.$$

L'examen du spectre Raman de ce corps nous a révélé qu'il contenait 3 à 4 p. 100 d'une impureté; plusieurs essais d'obtention de dihydrocarvéol en augmentant le poids de sodium nous ont montré que l'hydrogénation ne transformait jamais intégralement la cétone en alcool correspondant. Nous avons essayé de caractériser chimiquement l'impureté qui pouvait être soit de la carvone, de la dihydrocarvone ou bien de la carvotanacétone. Nous avons cru être en présence de cette cétone, car en général l'hydrogénation par l'alcool et le sodium se porte sur la double liaison extérieure. Les tentatives faites en vue de l'obtention d'une semicarbazone et d'une oxime n'ont donné aucun résultat. Pour séparer la carvone à l'état pur des huiles essentielles qui la renferment, on utilise la propriété que possède cette cétone de donner avec H²S une combinaison cristallisée⁽⁴⁹⁾. Nous avons donc employé ce procédé pour séparer la carvone existant dans le dihydrocarvéol. Pour cela, on mélange une partie du produit avec deux parties d'alcool et on ajoute un peu d'ammoniaque. Après avoir fait barboter pendant un quart d'heure l'hydrogène sulfuré, la solution précipite, on filtre et on fait cristalliser dans le chloroforme. On obtient alors des

(49) Deussen, *J. Pr. Chem.*, 1914, 90, 318.

cristaux blancs, en forme d'aiguilles, de sulfhydrate de carvone. La carvotanacétone donnant également une combinaison cristallisée avec H_2S ⁽²⁰⁾, nous avons identifié notre cétone par le point de fusion des cristaux qui étaient de 211-212 degrés. Nous croyons donc que l'impureté était constituée par de la carvone non transformée en alcool à l'hydrogénation. Nous avons caractérisé le dihydrocarvéol par sa phényluréthane fondant à 87 degrés.

Terpinéol α .

Le terpinéol α se rencontre dans une foule d'huiles essentielles. Une de ses sources naturelles les plus abondantes est certainement la « pine oil », ou huile de pin, qui est extraite des vieilles souches de pin.

Le terpinéol α que nous avons soumis à l'analyse spectrale était un terpinéol synthétique provenant de l'essence de térébenthine de Bordeaux; ce terpinéol liquide a été distillé plusieurs fois à la colonne Dupont et a donné des fractions de cœur cristallisantes.

$$Eb_{760} = 218^{\circ} \quad P. F. = 35^{\circ}.$$

Ce terpinéol α synthétique, constitué par un mélange d'inverses optiques en proportions égales, était inactif sur la lumière polarisée.

ACÉTATE DE TERPÉNYLE :

$$Eb_{24} = 129-132^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,4667;$$

$$D_{18} = 0,986; \quad [\alpha]_D = \pm 0^{\circ}.$$

$$R. M. \begin{cases} \text{calculée} : 57,09 \\ \text{trouvée} : 56,70 \end{cases}$$

$$I. a. = 0 \quad I. e. = I. s. = 242.$$

$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{calculé} : 285,60 \\ \text{trouvé} : 242 \end{cases}$$

$$\text{Ether} = 84,7 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 15,3 \%$$

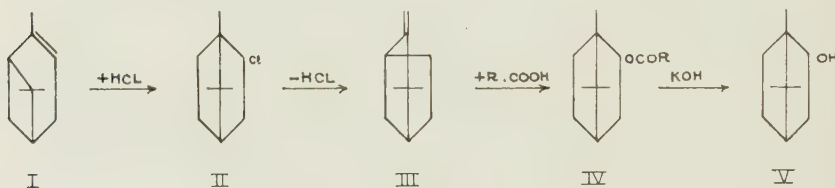
(20) Harries et Stirn, *Ber.*, 1901, 34, 1980.

Bornéols.

BORNÉOL. — Nous avons étudié un bornéol naturel de Bornéo purifié par trois cristallisations.

Point de fusion = 202° $[\alpha]_D^{18} = +16^{\circ}2$
 en solution alcoolique à 10 %.

ISOBORNÉOL. — Une des sources les plus abondantes de cette variété de bornéol est le produit synthétique préparé suivant la méthode classique à partir de l'essence de térébenthine de Bordeaux (21). Pour cela on fait agir sur l'essence sèche (I), de l'acide chlorhydrique gazeux, l'essence saturée laisse déposer les cristaux de chlorhydrate de pinène (II) que l'on essore.



Par action de l'aniline, on passe au camphène (III), qui est alors traité par un acide gras, l'éther d'isobornyle (IV) est ensuite saponifié.

D'après Bertram et Walbaum (22), l'isobornéol (V) obtenu de cette façon contiendrait un peu de bornéol.

FORMIATE DE BORNYLE :

$$Eh_{20} = 110^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,4688;$$

$$D_{18} = 1008; \quad [\alpha]_D^{18} = +17^{\circ},25.$$

En tenant compte de l'exaltation due au noyau bicyclique = 0,4 :

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée} : 50,80 \\ \text{trouvée} : 50,20 \end{cases}$$

$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{calculé} : 307,6 \\ \text{trouvé} : 293,6 \end{cases}$$

$$\text{Ether} = 95,5 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 4,5 \%$$

(21) G. Dupont, *Les essences de térébenthine*.

(22) Bertram et Walbaum, *Journ. Prakt. Chem.*, II, 49, 1894.

FORMIATE D'ISOBORNYLE :

$$\text{Eb}_{20} = 110^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,4717;$$

$$D_{18} = 1,000; \quad \alpha_j = \pm 0^{\circ}.$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée : } 50,80 \\ \text{trouvée : } 50,95 \end{cases}$$

$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{calculé : } 307,6 \\ \text{trouvé : } 247,7 \end{cases}$$

$$\text{Alcool non combiné} = 80,5 \%$$

$$\text{Ether} = 19,5 \%$$

ACÉTATE DE BORNYLE :

$$\text{Eb}_9 = 97-98^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,4640;$$

$$D_{18} = 0,989; \quad \alpha_j = + 11^{\circ}17'.$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée : } 55,40 \\ \text{trouvée : } 54,68 \end{cases}$$

$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{trouvé : } 285,6 \\ \text{calculé : } 273 \end{cases}$$

$$\text{Ether} = 87,16 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 3,5 \%$$

ACÉTATE D'ISOBORNYLE :

$$\text{Eb}_{22} = 115-117^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,4648;$$

$$D_{18} = 0,982; \quad |\alpha_j| = \pm 0^{\circ}.$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée : } 55,40 \\ \text{trouvée : } 55,17 \end{cases}$$

$$\text{I. a.} = 0. \quad \text{I. c.} \quad \text{I. s.} \quad 266$$

$$\text{Ether} = 93,2 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 6,8 \%$$

PROPIONATE DE BORNYLE :

$$\text{Eb}_{18} = 124-125^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,4633;$$

$$D_{18} = 0,974; \quad |\alpha_j| = + 18^{\circ}38'.$$

$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{calculée : } 60,90 \\ \text{trouvée : } 59,76 \end{cases}$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculé : } 264 \\ \text{trouvé : } 250 \end{cases}$$

$$\text{Ether} = 93,7 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 6,3 \%$$

PROPIONATE D'ISOBORNYLE :

$$\text{Eb}_{18} = 124-125^{\circ}; \quad n_{\text{D}}^{18} = 1,4632;$$

$$\text{D}_{18} = 0,967; \quad |\alpha_j| = \pm 0^{\circ}.$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée} : 60,00 \\ \text{trouvée} : 59,8 \end{cases}$$

$$\text{Indice d'acide} = 7,2$$

$$\text{Indice d'éther} = 234,8$$

$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{calculé} : 264 \\ \text{trouvé} : 242 \end{cases}$$

$$\text{Acide restant} = 0,95 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 11,05 \%$$

$$\text{Ether} = 88 \%$$

BUTYRATE DE BORNYLE :

$$\text{Eb}_{22} = 140-142^{\circ}; \quad n_{\text{D}}^{18} = 1,4635;$$

$$\text{D}_{18} = 0,967; \quad |\alpha_j| = + 15^{\circ},04.$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée} : 64,44 \\ \text{trouvée} : 63,49 \end{cases}$$

$$\text{Indice d'acide} = 2,9$$

$$\text{Indice d'éther} = 239$$

$$\text{Indice de saponification} \begin{cases} \text{calculé} : 250 \\ \text{trouvé} : 242 \end{cases}$$

$$\text{Acide restant} = 0,45 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 3,95 \%$$

$$\text{Ether} = 95,6 \%$$

BUTYRATE D'ISOBORNYLE :

$$\text{Eb}_{22} = 141-143^{\circ}; \quad n_{\text{D}}^{18} = 1,4638;$$

$$\text{D}_{18} = 0,969; \quad |\alpha_j| = \pm 0^{\circ}.$$

$$\text{R. M.} \begin{cases} \text{calculée} : 63,87 \\ \text{trouvée} : 64,44 \end{cases}$$

$$\text{Indice d'acide} = 2,9$$

$$\text{Indice d'éther} = 238$$

$$\text{Indice de saponification} = 241$$

$$\text{Acide restant} = 0,45 \%$$

$$\text{Alcool non combiné} = 4,25 \%$$

$$\text{Ether} = 95,3 \%$$

CHAPITRE II

SPECTRES RAMAN

APPAREIL SPECTROSCOPIQUE. — Nous avons utilisé l'appareil spectroscopique décrit par M. Daure⁽¹⁾. Le dispositif optique est indiqué par la figure 1.

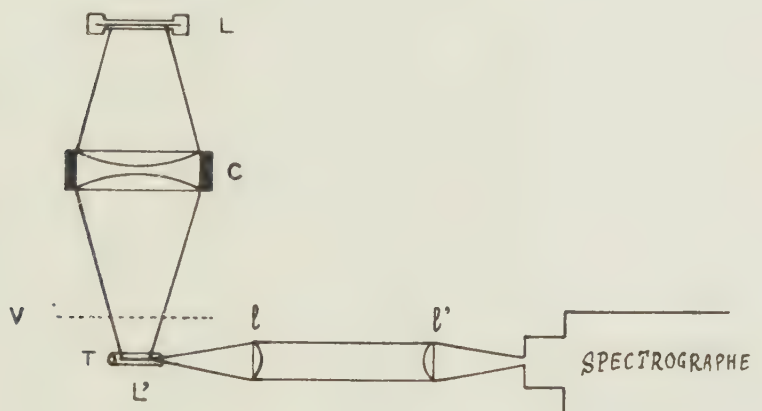


Fig. 1

- L = Lampe à vapeur de mercure à grand éclat.
- C = Condenseur.
- T = Tube à observation.
- L' = Image de la lampe dans le tube à observation.
- l, l' = Lentilles qui projettent l'image L' diffusée latéralement sur la fente du spectrographe.
- V = Verre jaune arrêtant la raie 4.046 particulière à l'arc au mercure.

(1) Daure, *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1927, t. 7, p. 430.

Nous avons délaissé les tubes à observation dont la face était ronde. Ces tubes nécessitaient l'emploi d'une cuvette à face plane et allongeaient considérablement les temps de pose. Pour les alcools et les esters, il faut compter un temps d'exposition moyen de trente heures pour un tube contenant 25 cm³. Ces corps donnent tous du fond continu s'ils ne sont pas mis sous vide.

Nous avons utilisé le tube à observation décrit par MM. Bourguel et Daure⁽²⁾ en remplaçant le tube à face ronde par un tube à face plane, ce qui nous a permis d'obtenir avec des plaques très sensibles de bons clichés avec des poses variant de cinq à sept heures.

Pour le menthol et le terpinéol α , la fusion était obtenue par une résistance électrique réglée de telle façon que la température ne s'éleva pas à plus de 40 degrés du point de fusion.

Nous nous sommes servis uniquement de la raie 4 359,3 Å comme raie excitatrice et avons encadré le spectre obtenu de deux spectres au fer permettant le repérage des raies.

Rappelons que l'on entend par fréquence Raman la différence entre la fréquence en nombre d'ondes en centimètres de la raie excitatrice et celle de la raie observée. On sait que cette fréquence est indépendante de la raie excitatrice.

Nous avons caractérisé arbitrairement les intensités observées par des nombres; les nombres les plus bas concernant les raies ou bandes très peu visibles. Les abréviations signifient : n. = nette; an. = assez nette; f. = floue; B. = Bande

(2) Bourguel et Daure, *Bull. Soc.*, 4, 48, 1352.

TABLEAU I

Spectre Raman de la carvone et de ses dérivés.

CARVONE		DIHYDROCARVÉOL		TÉTRAHYDROCARVONE		CARVOMENTHOL	
U	I	U	I	U	I	U	I
175	f 2	170	f 2	274	f 2	286	f 1
304	f 2	222	B 1	310	f 1	317	f 2
326	f 2	243		329	f 1	496	f 2
336	f 2	287	B 2	423	f 2	513	f 2
372	f 1	310		491	f 2	732	an 10
403	f 1	445	f 1	628	f 1	771	an 6
438	f 1	464	f 1	557	f 1	783	f 1
462	f 1	502	f 2	603	f 2	792	f 1
482	f 1	704	B 1	616	f 1	830	B 1
523	f 1	732		657	f 5	864	
531	f 1	773	an 5	732	f 7	875	f 1
574	f 1	827	f 1	790	f 2	958	an 7
638	f 1	893	f 4	808	f 1	1002	f 1
683	f 3	920	f 1	849	f 4	1039	an 4
702	f 3	952	f 1	866	f 4	1063	f 4
802	f 2	971	f 1	932	f 2	1152	f 4
898	f 2	987	f 1	960	f 10	1178	f 2
913	f 2	1044	f 1	1002	f 5	1261	f 3
1000	f 2	1057	f 1	1019	f 5	1434	B 13
1062	f 4	1110	B 1	1039	f 2	1470	
1110	f 3	1149		1060	f 2		
1158	f 1	1166	f 2	1101	f 2		
1262	f 1	1251	f 1	1127	f 12		
1371	f 1	1337	B 1	1150	f 4		
1448	f 3	1367		1178	f 4		
1646	an 8	1433	f 5	1202	f 4		
1680	an 7	1459	f 5	1221	f 4		
		1645	an 10	1263	f 5		
		1679	f 1	1317	f 6		
				1361	f 7		
				1429	f 3		
				1443	B 16		
				1471			
				1714	f 13		

TABLEAU II

Menthol et esters.

MENTHOL		FORMIATE DE MENTHYLE		ACÉTATE DE MENTHYLE	
U	I	U	I	U	I
182	f 1	182	B 3	182	f 1
		193			
		241	f 2		
260	f 1	260	f 1	260	f 1
291	f 2	289	f 5	291	an 3
		346	f 2	346	an 3
				387	f 1
409	f 2	409	f 5	409	f 2
427	f 2				
		449	f 2		
466	f 3	466	f 2		
503	f 4	506	f 3	503	f 2
		529	f 2		
				538	f 3
531	f 1	549	f 1		
600	f 1	598	f 1	598	f 1
				649	f 3
		755	an 10		
771	an 10	771	f 1	771	an 10
793	f 1	793	an 8	793	f 1
806	f 4	806	an 6	806	f 3
846	f 4	842	f 1	846	f 1
875	f 3	885	f 3	875	an 4
908	f 2	908	f 3	908	f 1
922	f 4	922	f 3	922	f 2
956		956	f 4	956	f 2
980	B 4	980	f 4	980	f 4
1000	f 1			1000	
		1010	f 3	1014	B 2
1046	an 8	1041	an 5	1041	an 8
		1057	f 2	1057	f 2
1079	f 3	1079	f 3	1079	
		1099	f 3	1099	B 4
1148	f 2	1148	f 3	1150	f 5
1181	f 8	1181	f 8	1181	an 8
1245	an 3	1245	an 5	1245	an 5
1270	f 2	1270	f 4	1270	f 3
1310	f 1	1310	f 2	1310	f 1
1327	f 1	1327	f 3	1327	f 1
1350		1350	an 4	1350	f 3
1373	B 2	1373		1373	f 3
1379		1379	B 4	1379	f 3
1440		1440		1440	
1467	B 12	1467	B 8	1467	B 8
		1725	f 3		
				1739	f 3

TABLEAU III
Isopulegol et esters.

ISOPULEGOL		FORMIATE D'ISOPULEGYLE		ACÉTATE D'ISOPULEGYLE	
470	f2	470	f2	470	f2
237	f1	237	f2	237	f1
		292	f1		
298	an 6	309	f5	298	f1
				324	f5
399	an 2	399	f2	399	f1
428	an 2				
		442	f1	442	f1
458	an 2	458	B 2	458	f1
468	an 2	468		468	f1
				473	f1
		542	an 3		
528	an 3	528		528	an 3
		542	f1	542	f1
552	an 2				
583	f1				
				633	f1
667	f1			656	f3
717	f1				
		761	an 4		
775	an 10	775		775	n 8
		794	f1		
849	f1	849	f2	849	f2
845	f1	845	f1		
891	f3	891	f4	891	f3
		913	f3	913	f1
925	B 4	925	f1		
939		939	f1	939	f2
967	f2	967	f1	967	f1
992	B 3	992	f1	992	f2
1006		1006	f1	1006	f1
1029	f3	1029	f1		
1044	f3				
1053	an 5	1052	f4	1048	f3
1085	f1	1085	f4	1085	f2
1119					
1129	B 6	1136	f4	1138	f5
1170	Bf 6	1170	B 5	1270	f5
1186	f3	1186			
1217	f1	1217	f1	1217	f1
1235	an 5	1235	an 4	1235	f1
1279	B 2				
1295				1299	f1
1310	f2	1310	f1	1310	f1
1351	f8	1351	f4	1351	f3
		1360	f2	1360	f2
		1384	f2	1384	f2
1403	f4	1403	f3	1403	an 3
1433	B 4	1435	f5	1433	B 8
1353		1453	f5	1453	
1459	an 12	1459	n 10	1459	n 10
1645	an 12	1645	n 15	1645	n 10
		1725	f3	1740	f3

TABLEAU IV

Terpinéol α et acétate de terpényle.

TERPINÉOL α		ACÉTATE DE TERPÉNYLE	
U	I	U	I
182	f 2	182	f 1
260	f 1	260	f 1
295	f 2		
		340	f 1
325	f 1		
375	f 1		
		443	f 1
436	f 2	436	f 2
470	f 1	470	f 1
509	f 3	509	f 2
545	f 3	545	f 2
		612	f 1
		630	f 1
643	f 2		
		659	f 1
		677	f 1
756	an 10	756	an 10
		771	f 1
778	f 3		
803	f 3	801	f 1
		810	f 1
867	f 2	867	
898	f 1	898	B 1
913		913	
928	B 5		B 2
		944	
1021	f 4	1021	f 3
		1053	f 2
1060	f 2		
1081	f 4	1081	f 3
1117	f 2	1117	f 2
?		1148	
1163		1158	B 3
?	B 5	1184	f 1
1229	f 2	1229	f 1
1251	f 3	1249	f 3
1301		1301	f 1
1315	B 4	1315	f 3
1327		1327	f 1
1362	f 2	1360	
1382	B 4	1382	B 4
1432		1432	
1452	B 8	1452	B 15
1467			
1681	n 8	1681	n 10
		173	f 1

TABLEAU V

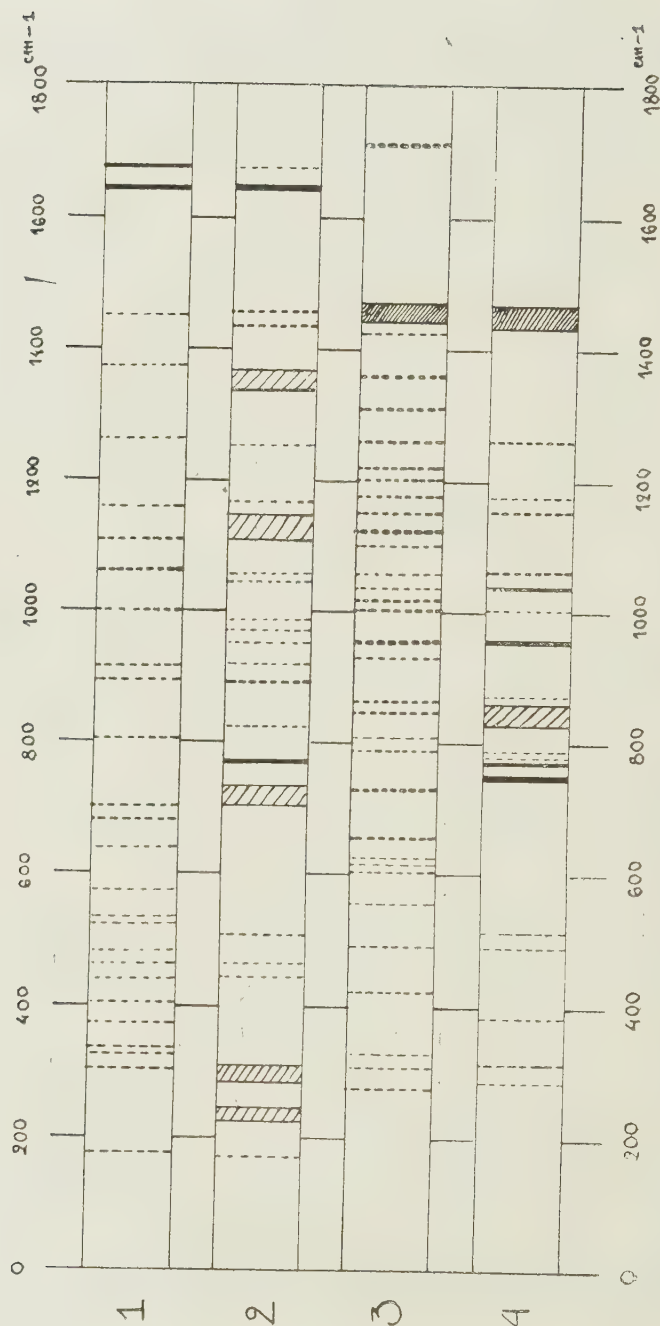
FORMIATE DE BORNYLE		ACÉTATE DE BORNYLE		PROPIONATE DE BORNYLE		BUTYRATE DE BORNYLE	
U	I	U	I	U	I	U	I
170	f1					170	f1
223	f1			223	B 2	211	B 1
236	f2						
		243	f3	243	f2	243	
258	f2			262			
		272	f3			272	f1
279	f1						
306	f1						
				330	f1		
337				340	B 1		
345							
		352	f1				
360	B 1	361	f1	375	B 1		
376				387			
389	f4						
		402		416			
434	f1						
467	f1	465	f1	467	f2	464	f2
501	an 5					507	f2
		514	f1	518	f2		
526	f2	527	f1	527	f2	523	f2
		573	f1	577	f1	573	f1
586	f3	593	an 6			585	f3
600	f5			598	f5		
		641	an 10				
655	n 10	654	an 10	655	an 10	652	an 6
729	f3	747	f2	749	f2	447	f2
763	f2						
		781	f2	786	f2		
822	f5	824	f2	823	f3	824	f1
840	f2	835	f2	841	f3	835	f2
				875	f4	864	f1
881	n 4					881	B 2
		888	f3	899	f3	902	
		906	f3				
913	an 4	921	f3	918	an 4	917	f3
937	B 6 déd	937	B 5	938	f3	939	B 4
961		962		957	f4	959	
973				973			
	B 4	982			B 4	981	f3
990	B 3			988	f1	990	f1
1007			B 1	1007			
		1014				1026	B 4
1031		1031	f3	1024	B 3		
1048	B	1047	f3	1050		1050	

FORMIATE DE BORNYLE		ACÉTATE DE BORNYLE		PRŒPIONATE DE BORNYLE		BUTYRATE DE BORNYLE	
U	I	U	I	U	I	U	I
1083	an 6	1083	an 8	1082	n 8	1081	an 4
1114	f 4	1112	f 3	1104	f 1	1111	f 2
1147	B 3	1134	B 3	1113	f 3	1134	B 1
1180	B 8	1148	B 3	1148	f 3	1148	B 1
1207	B 8	1169	B 3	1158		1191	B 3
1230	f 7	1192	B 5	1204	B 8	1206	B 2
1257	f 4	1230	f 4	1230	f 8	1221	B 2
1281	f 4	1252	f 3	1254	f 4	1232	f 2
1306	f 5	1276	f 2	1282	f 3	1252	f 1
1334	f 2	1304	an 4	1308	an 5	1270	f 1
		1329	f 1	1334	f 2	1301	f 3
		1360	f 1	1369	B 2	1329	f 1
1377	B 5	1373	f 2	1390	B 6	1373	B 1
1395	B 8	1386	f 1	1438	B 6	1406	B 10
1438	f 5	1406	f 1	1466	f 3	1437	B 10
1463	f 5	1437	B 15	1492		1460	f 2
1488	f 5	1460	f 2	1739	f 3	1739	f 2
1725	f 5	1483	f 2				
		1739	f 3				

TABEAU VI

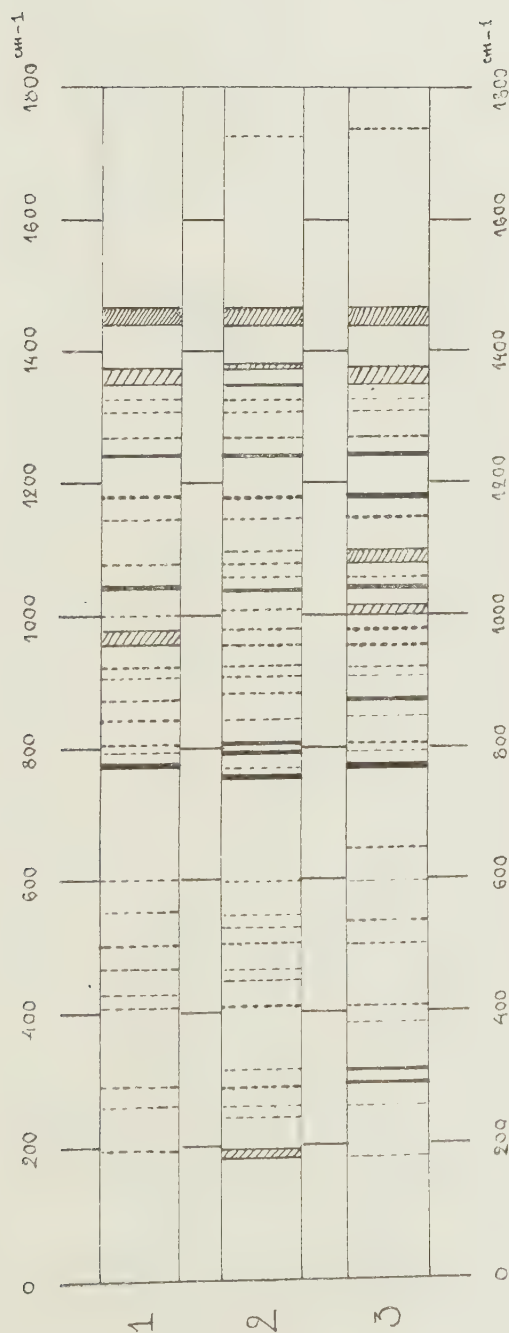
FORMIATE D'ISOBORNYLE		ACÉTATE D'ISOBORNYLE		PROPIONATE D'ISOBORNYLE		BUTYRATE D'ISOBORNYLE	
U	I	U	I	U	I	U	I
182	B 2						
201	f 3	237	f 2	242	f 1		
237		260	B 2	258	f 2		
266		279	f 2				
		310	f 1				
		340	f 1				
		368	f 1				
391	f 2	392	f 1	387	f 1	391	f 1

FORMIATE D'ISOBORNYLE		ACÉTATE D'ISOBORNYLE		PROPIONATE D'ISOBORNYLE		BUTYRATE D'ISOBORNYLE	
U	I	U	I	U	I	U	I
530	an 3	535	an 3	536	f 2	575	f 1
589	f 2	578	f 3				
627	n 8	624	an 10	628	f 5	624	f 3
655	n 8	655	f 3	655	f 4	652	f 2
760	f 1	732	f 2	734	f 1		
832	f 2	798	f 1			834	f 1
857	an 4	837	f 2	845			
875	f 1	855	f 3	B 3		864	f 2
		870	f 3	871		873	f 1
		898	f 3	893	f 3	893	
913	f 2			915	an 2		B 1
		921	f 3			923	
		934	f 2				
947	B 5	942	f 1			947	f 2
971		957	f 3	952			
		981	f 2	976	B 2		
987	f 2					1000	f 1
1004	f 2			988		1021	f 2
1023	an 4	1019	an 3	1024	f 3	1048	f 1
1049	f 1	1045	f 2			1084	f 2
1085	an 5	1083	an 3	1085	f 4	1110	f 1
1114	f 3	1110	f 2	1116	f 2		
1134	f 2			1134	f 1	1152	f 1
				1158			
1170	B 8	1170	f 5				
1223		1223	f 5				
1243	B 4	1238					
1260			B 2	1249	f 3		
1276	f 2	1258					
1293	an 3	1278	f 1	1274	f 2		
		1296	f 1	1295			
1315	f 3			1304			
		1323	f 2				
				1332	B 1		
1367		1357	f 1	1360			
1392	B 4	1382	f 2		B 2		
				1409			
				1430			
1436	f 8	1437	f 6		B 4		
1464	f 8	1462	f 5	1467			
		1480	f 2				
1491	f 3						
1725	f 3						
		1739	f 2	1739	f 2		



CROQUIS I. — Spectres des dérivés de la carvone.

Spectres : n° 1, de la carvone; n° 2, du dihydrocarvéol; n° 3, de la tétrahydrocarvone; n° 4, du carvomenthol.

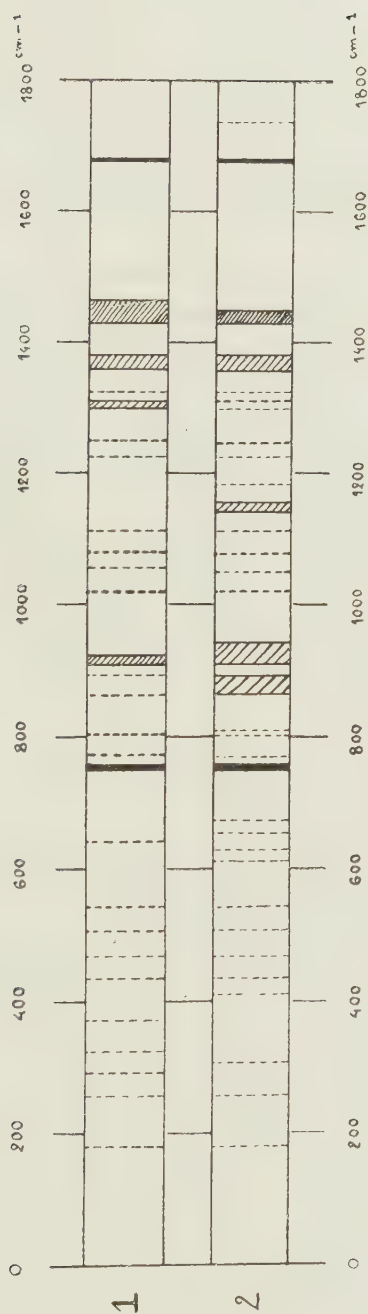


Craquis II. — Spectres du menthol et de ses esters.

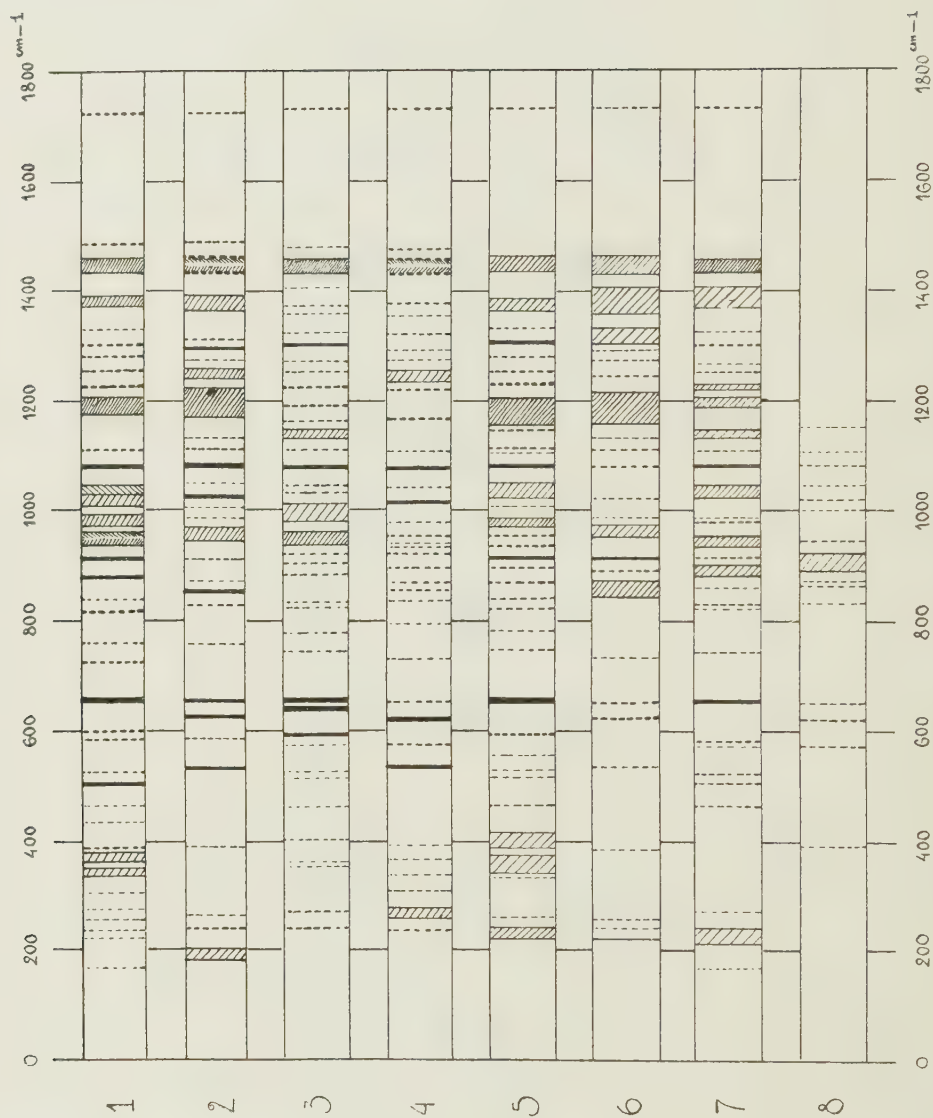
Spectres : n° 1, du menthol; n° 2, du formiate de menthyle; n° 3, de l'acétate de menthyle.



CROQUIS III. — Spectres de l'isopulégol et de ses esters.
Spectres : n° 1, de l'isopulégol; n° 2, du formiate d'isopulégyle; n° 3, de l'acétate d'isopulégyle.



CROQUIS IV. — Spectres du terpinol α et de l'acétate de terpinyle.
Spectres : n° 1, terpinol α ; n° 2, acétate de terpinyle.



Croquis V. — Spectres des esters de bornyle et d'isobornyle.

Spectres : n° 1, formiate de bornyle; n° 2, formiate d'isobornyle; n° 3, acétate de bornyle; n° 4, acétate d'isobornyle; n° 5, propionate de bornyle; n° 6, propionate d'isobornyle; n° 7, butyrate de bornyle; n° 8, butyrate d'isobornyle.

CHAPITRE III

ETUDE DES SPECTRES DES ALCOOLS

Nous avons divisé cette étude en cinq parties :

- I. — Attribution des raies de double liaison.
- II. — Influence de l'hydrogénation d'une liaison éthylénique ou d'une fonction cétonique.
- III. — Variation du spectre avec l'emplacement de la fonction alcoolique; isomérisie des menthols.
- IV. — Etude du mélange pulégomenthol-pulégol (?).
- V. — Variation de la fréquence des raies éthyléniques avec leur emplacement dans la structure des composés.

Généralités.

Dans l'étude des composés terpéniques par les spectres Raman, on se heurte pour chaque composé à la présence d'isomères. Pour chacun des corps, deux sortes d'isomères peuvent se rencontrer simultanément : l'isomère géométrique et l'isomère optique.

Bourguel a étudié l'isomérisie cis-trans et a montré qu'à chacun des composés correspondait un spectre nettement différent.

D'autre part, M. G. Dupont, étudiant dans cette série les spectres Raman du « l. pinène α », extrait de l'essence de térébenthine de Bordeaux, et du « d. pinène α », de l'essence d'Alep, a trouvé que lorsque l'on analyse le rayon diffusé normalement à la lumière incidente, c'est-à-dire dans les con-

ditions où nous nous sommes placé, ces deux inverses optiques donnaient le même spectre.

L'isomérisie optique, n'influant donc pas sur les raies Raman, nous a permis, en étudiant des corps possédant des pouvoirs rotatoires quelconques, quelquefois nuls, d'indiquer des spectres que donneraient les inverses optiques et les racémiques, inactifs par compensation, dédoublables en leurs constituants actifs.

Dans certains de nos spectres, nous retrouvons les raies des doubles liaisons éthyléniques, des fonctions cétoniques que Bourguet et Daure ⁽¹⁾ avaient caractérisées dans la région comprise entre 1 600 et 1 700 unités Raman.

Tout corps liquide donne un spectre Raman. Si le corps analysé est constitué par un mélange, on observe en général sur le spectre une superposition des raies propres aux deux corps sans qu'il se produise aucun décalage. Dans le cas de l'essence de térébenthine de Bordeaux ⁽²⁾ constituée par un mélange de pinène et de nopinène, on relève sur le spectre les raies de ces deux carbures, et ces raies ont une intensité proportionnelle à la teneur pour cent du mélange étudié. Lespiau et Bourguet ⁽³⁾ ont montré que, dans certains cas, une impureté était décelable au spectrographe, à partir de 1,3 p. 100 au microphotomètre et 3 p. 100 à l'œil nu.

I. — Attribution des raies de double liaison à leur groupement respectif.

Les dérivés de la carvone, cétone non saturée, convenaient particulièrement à cette étude.

G. B. Bonino et P. Cella ⁽⁴⁾, étudiant cette cétone, ont constaté qu'elle donnait un spectre avec seulement deux raies de

(1) Bourguet et Daure, *Bull. Soc. chim.*, 4, t. 47, p. 1356.

(2) Dupont, Daure et Allard, *Bull. Soc. chim.*, 1932, p. 1401.

(3) Bourguet et Lespiau, *Bull. Soc. chim.*, t. 52, p. 319.

(4) G. B. Bonino et P. Cella, *Studi sull' effetto Raman nei terpeni memorie della reale accademia d'Italia*, 1932, 10.

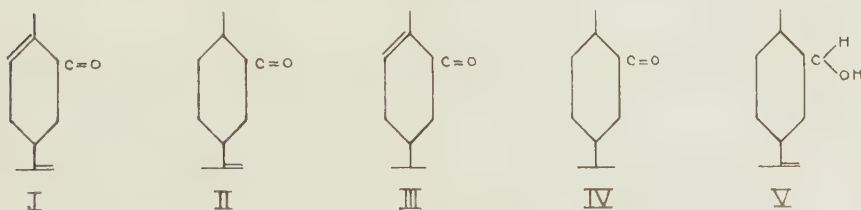
double liaison alors qu'il devrait y en avoir trois en comprenant la double liaison cétonique (voir tableau I et croquis I).

Ces auteurs, dans leur mémoire sur *les Spectres Raman de quelques terpènes*, se sont efforcés d'attribuer les raies caractéristiques des doubles liaisons à des groupements bien définis. Ils disent notamment que le groupement carbonyle $C=O$ a une raie qui oscille entre $1\ 600$ et $1\ 700\text{cm}^{-1}$, tandis que le groupement $C=C$ présente une raie sur une fréquence beaucoup plus invariable et voisine de $1\ 650\text{cm}^{-1}$ (*loc. cit.*).

Dans un tableau, ils ont relevé toutes les fréquences des liaisons éthylniques. Nous voyons que ces raies se trouvent toutes avoir une fréquence moyenne de $1\ 673\text{cm}^{-1}$.

Ils attribuent alors, dans le spectre de la carvone, la raie $1\ 673$ à la double liaison éthylnique et la raie $1\ 646$ à la fonction cétonique.

Pour expliquer l'anomalie de la carvone et les raies de double liaison, nous avons confronté toutes les cétones du groupe de la carvone obtenues par R. Dulou⁽³⁾.



Sur les spectres de la carvone (I), de la dihydrocarvone (II), de la carvotanacétone (III), on retrouve les raies $1\ 646$ et $1\ 685$. Dans la dihydrocarvone, la raie $1\ 685$ est passée à $1\ 714$. Nous voyons que, malgré l'hydrogénation, soit de la double liaison nucléaire, soit de la double liaison extracyclique, nous retrouvons deux raies.

Par déduction, nous constatons que les deux liaisons éthylniques sont confondues. Seule l'hydrogénation pouvait met-

(3) R. Dulou, Thèse de doctorat (à l'impression), Paris.

tre en évidence, d'une façon certaine, parmi ces deux raies, quelle était celle attribuable à la fonction cétonique, bien que la raie 1 714 de la dihydrocarvone (II), se trouvant sur la même fréquence que la raie cétonique de la tétrahydrocarvone (IV), ne laissât déjà plus de doute sur l'attribution de la raie 1 646.

Pour cela, nous avons fixé deux atomes d'hydrogène sur la double liaison nucléaire et deux sur la fonction cétonique. Nous avons obtenu ainsi le dihydrocarvéol (V), qui, logiquement, doit nous donner un spectre ne possédant qu'une seule raie de double liaison. L'analyse spectrale de ce produit nous a montré qu'il y en avait encore deux, une très intense, 1 646, attribuable à la liaison éthylénique extracyclique non touchée par l'hydrogénation, et une à peine visible, 1 673, provenant de 4 à 5 p. 100 de carvone non transformée que nous avons pu caractériser chimiquement par la formation de sulphydrate de carvone.

Bonino, se basant sur le fait qu'il avait toujours rencontré des liaisons éthyléniques sur une fréquence de 1 673, en conclut qu'il devait en être de même pour la carvone. Or, la raie 1 673, disparaissant par hydrogénation en alcool, nous permet de conclure que cette raie était propre à la fonction cétonique et que les deux liaisons éthyléniques se trouvent sur la même fréquence, 1 645^{cm-1}, et non sur 1 673^{cm-1}, comme le croyaient Bonino et P. Cella.

II. — *Influence sur le spectre de l'hydrogénation d'une liaison éthylénique ou d'une fonction cétonique.*

L'hydrogénation d'une liaison éthylénique, cyclique ou extracyclique modifie complètement l'ensemble des raies Raman.

L'hydrogénation d'une liaison éthylénique conjuguée avec une fonction cétonique élève la fréquence de la raie du groupement carbonyle dans de fortes proportions. Quelle que soit la fréquence de la raie du groupement C=O dans la cétone

non saturée, elle vient se placer à une fréquence moyenne de 1714 quand la liaison éthylnique est saturée.

Si la liaison éthylnique n'est pas conjuguée avec le $C=O$, la saturation n'a aucune influence sur l'emplacement de la raie cétonique; l'hydrogénation de la fonction cétonique ne déplace pas les raies de double liaison éthylnique si elles ne sont pas conjuguées avec le $C=O$.

En ce qui concerne le reste du spectre, l'hydrogénation d'une double liaison, qu'elle soit conjuguée ou non, cyclique ou extracyclique, a une très grosse influence sur la position des diverses raies. On peut le voir aisément en comparant les spectres du tableau I et du croquis I.

III. — *Variation du spectre avec la position de la fonction alcoolique.*

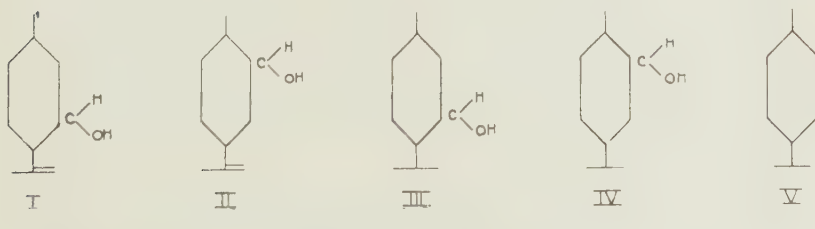
ISOMÉRIE.

Le groupe oxhydrile, d'après Kohlrausch ⁽⁶⁾, serait caractérisé par une raie de fréquence 3388.

Dans nos spectres, nous n'avons pas tenu compte des raies ayant ces fréquences, qui sont en général floues et peu caractéristiques.

La fonction alcoolique peut occuper dans les isomères plusieurs positions :

1° Elle se trouve sur des carbones différents; bien que, d'une part l'isopulégol (I) et le dihydrocarvéol (II), d'autre part le menthol (III) et le carvomenthol (IV), aient la même formule



(6) Kohlrausch, *Smekal Raman Effect*, p. 154.

et ne diffèrent entre eux que par la position de la fonction alcoolique, nous voyons, dans les tableaux I et II et croquis I et II, que ces isomères n'ont aucun point de commun en dehors des fréquences caractéristiques du groupement $C=C$.

La position de la fonction alcoolique sur des carbones différents entraîne donc une grande variation dans la structure des alcools terpéniques. Nous avons comparé les spectres du menthol et du carvomenthol avec le spectre du menthane⁽⁷⁾ (V) et nous voyons que le fait de substituer à un hydrogène un radical oxhydrile modifie complètement le spectre.

2° La fonction alcoolique se trouve sur le même carbone, mais n'occupe pas la même position dans l'espace par rapport aux radicaux méthyle et isopropyle (isomères du type cis-trans).

Dans notre étude des isomères, nous ne tiendrons pas compte des isomères optiques, qui n'influent pas, en général, sur le spectre Raman lorsqu'on les analyse par le procédé décrit précédemment.

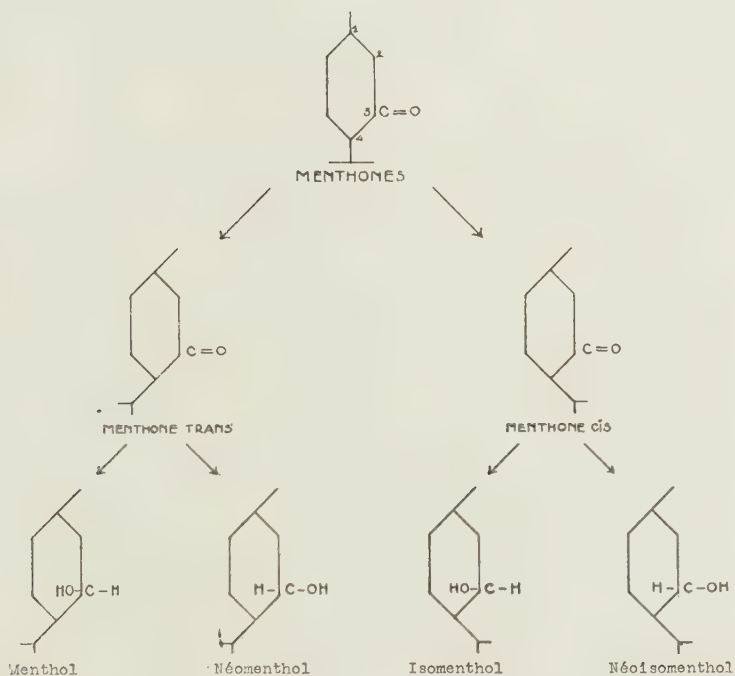
La série du menthol fournit le type parfait de toute la gamme des isomères géométriques.

La menthone possède deux carbones asymétriques en position 1 et 4. Nous pouvons donc prévoir deux isomères : un isomère trans, qui est la menthone, et un isomère cis, qui est l'isomenthone. L'hydrogénation de la fonction cétonique crée un autre atome de carbone asymétrique, le carbone 3; l'on peut ainsi prévoir que, dans la série du menthol, nous pourrions être en présence de quatre isomères géométriques, deux cis et deux trans.

O. Zeitschel et Schmidt⁽⁸⁾ ont fixé la formule stéréochimique du menthol et du néomenthol en s'appuyant sur la règle d'Auwers et Skita et sur l'allure de leur déshydratation. D'après eux, ces formules seraient :

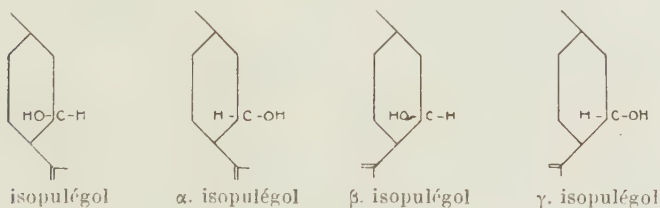
(7) G. Dupont, Daure et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.*

(8) O. Zeitschel et H. Schmidt, *Ber.*, 59, 2300, 1926.



La cyclisation du citronnellal fait apparaître deux atomes de carbone asymétriques; nous pouvons donc être en présence, dans la série de l'isopulégol comme dans celle du menthol, de quatre isomères géométriques.

R. Naves ⁽⁹⁾ leur assigne les formules suivantes :

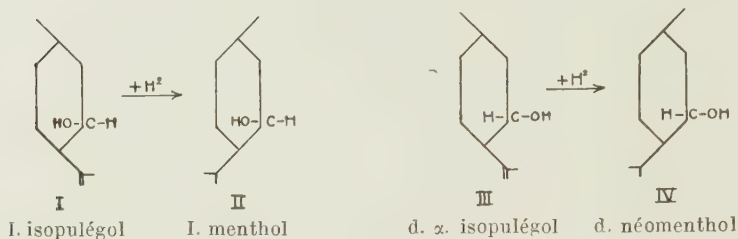


R. Howson Pickard ⁽¹⁰⁾ a isolé de l'isopulégol obtenu par cyclisation du citronnellal du l. isopulégol (I) et du d. α. iso-

(9) R. Naves, *Parfums de France*, 1928, 202.

(10) R. Howson Pickard, *Chem. Soc.*, 117, 1248, 1920.

pulégol (III) dont la réduction donne respectivement le l. menthol (II) et le d. néomenthol (IV).



Remarquons, sans pouvoir cependant contredire les formules de R. Naves, que celles-ci paraissent particulièrement illogiques, puisqu'elles supposent deux inversions en sens opposé de la fonction alcoolique pendant l'hydrogénation.

Nous avons hydrogéné par le platine un isopulégol qui, d'après Howson Pickard, était donc un mélange d'isomères; le produit d'hydrogénation devait donc être un mélange de l. menthol et de d. néomenthol. Soumis à l'analyse spectrale, il nous a donné un spectre identique à celui que nous avait donné le menthol naturel que nous avons purifié par cristallisation fractionnée.

Nous avons également hydrogéné l'éther acétique de l'isopulégol. Nous avons obtenu un spectre identique à celui de l'acétate de menthyle.

L'hydrogénation de la pulégone conduit à un menthol que Haller et Martine ⁽¹¹⁾, puis Vavon ⁽¹²⁾, avaient nommé pulégomenthol β et qui doit être, d'après Pickard ⁽¹³⁾, un mélange de l. menthol et de d. néomenthol. Ce mélange d'isomères nous a encore donné un spectre identique à celui du menthol.

R. Howson Pickard et ses collaborateurs n'ont pas donné les pourcentages de l. menthol et de d. néomenthol.

D'après les spectres obtenus, nous croyons que la teneur en

(11) Haller et Martine, *C. R.*, 40, 1298, 1903.

(12) Vavon, Thèse doctorat, Paris, 1913.

(13) Pickard et Little Bury, *Chem. Soc.*, 101, 109, 1912.

néomenthol était trop faible pour que nous ayons pu distinguer les raies de cet alcool.

IV. — *Etude du mélange pulégol (?) - pulégomenthol.*

Le pulégol n'a pas pu, jusqu'à présent, être isolé. L'analyse spectrale des produits d'hydrogénation de la pulégone nous a permis de conclure que, en hydrogénant cette cétone au moyen de l'alcool et du sodium, il y avait formation d'une petite quantité de l'alcool correspondant et d'un autre alcool éthylénique.

Pour cela, nous avons simplement comparé les spectres de la pulégone, du menthol et du produit d'hydrogénation de la pulégone. Nous avons vu que l'hydrogénation de l'isopulégol et de son éther acétique conduisaient respectivement au menthol et à l'acétate de menthyle. La pulégone par hydrogénation, en présence de catalyseur, conduit également à une variété de menthol ayant le même spectre que le menthol naturel.

L'hydrogénation au sodium et à l'alcool semble ménager davantage la double liaison. On peut relever dans le spectre toutes les raies du menthol et quelques raies faibles attribuables au pulégol, bien que nous n'ayons pu le caractériser chimiquement. Nous croyons donc pouvoir attribuer au pulégol les raies suivantes :

285	f2
761	f3
1376	f3
1666	} b. dédoublable f2
1681	

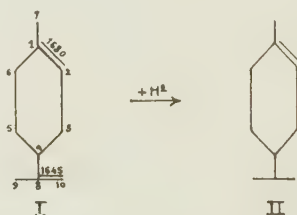
Nous verrons que, bien que nous trouvions la raie 1681 dans la pulégone, elle n'est pas attribuable au pulégol, car, dans cette cétone, la conjugaison du C=O avec le C=C doit entraîner un certain décalage de ces deux raies.

V. — *Variations de la fréquence des raies des liaisons éthyléniques avec l'emplacement qu'elles occupent dans la structure du composé.*

Aux diverses positions des doubles liaisons éthyléniques correspondent, dans le spectre, des raies se trouvant sur des fréquences bien déterminées.

Ayant vu que l'hydrogénation d'une des deux doubles liaisons éthyléniques ou de la fonction carbonyle n'influe pas sur le groupement C=C restant s'il n'était pas conjugué à une fonction cétonique, nous avons essayé d'attribuer des fréquences moyennes à ces raies, et, ainsi, de prévoir où se trouveraient les raies de certains corps qui n'ont jusqu'ici pas été préparés.

Comparons les spectres du limonène (I) et du carvomenthène (II) ou dihydrolimonène (14).



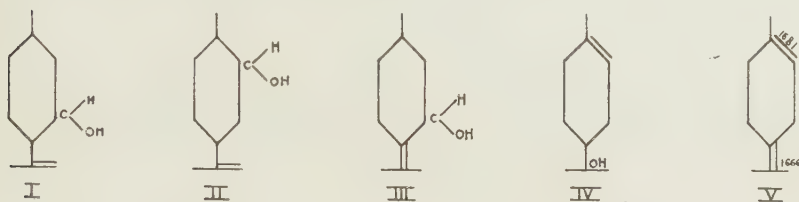
Le limonène possède deux raies de double liaison en 1645 et en 1680, l'hydrogénation de la liaison extracyclique supprime la raie 1645 sans changer sensiblement le reste du spectre. Nous remarquons immédiatement à quelles liaisons peuvent être attribuées nos raies.

C'est ainsi que nous retrouvons sur 1645 les liaisons de l'isopulégol (I) et du dihydrocarvéol (II). Comme on pouvait le prévoir, la raie du groupement C=C du terpinéol α (IV) est bien située sur 1681. (Voir tableaux I, II et III.)

Nous voyons donc qu'il y a correspondance entre les car-

(14) Dupont, Daure, Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 31, 450, 920.

bures et les alcools lorsque les liaisons éthyliques occupent des places identiques dans les deux corps.



Le pulégol (III) peut être comparé à la pulégone et au terpinolène (V). Bien que la pulégone possède une double liaison semi-cyclique, nous ne pouvons tenir compte de l'emplacement de cette raie, car elle est conjuguée avec la fonction cétonique.

Le terpinolène, d'après MM. G. Dupont et R. Gachard ⁽¹⁵⁾, possède un doublet : 1 666, 1 681. La raie 1 681, indiscutablement, est attribuable à la liaison éthyliques en 1-2 et la raie 1 666 à la liaison en 4-8. Dans le pulégol, nous trouvons un doublet identique alors que nous ne devrions trouver qu'une seule raie sur la fréquence 1 666.

Tiemann et Schmidt ⁽¹⁶⁾ avaient trouvé que non seulement à côté du pulégomenthol et du pulégol il y avait un autre alcool; Paolini ⁽¹⁷⁾, plus tard, reprenant cette étude, isola seulement du pulégol.

Dans le spectre des produits d'hydrogénation de la pulégone, nous attribuons la raie 1 666 à la double liaison semi-cyclique en 4-8 et la raie 1 681 appartiendrait à un alcool ayant une liaison éthyliques cyclique en 1-2, en 6-1 ou en 4-5.

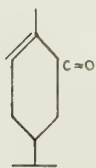
Cette étude nous a permis de prévoir que le carvotanacétol, alcool non obtenu, aurait une raie de double liaison identi-

(15) G. Dupont et R. Gachard, *Bull. Soc. chim.*, 51, 1108, 1579.

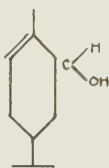
(16) Tiemann et Schmidt, *Ber.*, 1893, 28, 914.

(17) Paolini, *Atti. R. acad. Lincei*, 1919, 28, II, 190, 236.

que à celle du terpinéol α , c'est-à-dire en 1681, alors que dans la carvotanacétone la conjugaison, abaissant la fréquence de la liaison éthylénique, la plaçait sur 1645.



Carvotanacétone



Carvotanacétol



Terpinéol α



Terpinéol β



Terpinéol γ

Le terpinéol β doit avoir sa double liaison en 1645, alors que son isomère, le terpinéol γ , doit avoir la sienne en 1666.

CHAPITRE IV

ETUDE DES SPECTRES DE QUELQUES ESTERS TERPENIQUES

Généralités.

Si l'analyse spectrale des liquides est relativement aisée, l'étude des corps solides présente de grandes difficultés, surtout s'ils fondent à plus de 50 degrés.

Lorsque le corps donne de gros cristaux, on peut, avec un dispositif spécial, obtenir un spectre Raman. Mais si ce corps est en poudre ou ne donne que de petits cristaux, la lumière diffusée, et réfléchiée par les éléments de surface, vient s'ajouter à la lumière diffusée par la molécule.

Guerlach a préconisé de mettre la poudre en suspension dans un milieu liquide de même indice et sans action chimique sur le corps étudié.

Pour analyser certains corps de la série terpénique fondant à haute température, nous avons essayé de les soumettre à l'analyse, dissous dans un solvant approprié.

Cette méthode donnerait de bons résultats si l'on pouvait trouver un solvant possédant des raies Raman dans un domaine de fréquences restreint et voisin de la raie excitatrice.

Le tétrachlorure de carbone nous a permis d'obtenir les spectres du terpinéol^a P. F. = 33° et du camphre P. F. = 173°, mais on ne peut pratiquement pas supprimer la fluorescence de ces solutions.

Nos essais en vue d'obtenir ainsi les spectres du bornéol et de l'isobornéol ont échoué, Voyant que ce procédé ne don-

nait pas de bons résultats, nous avons cherché à étudier les esters, qui en sont généralement liquides.

Nous avons divisé cette étude en quatre parties :

- 1° Spectres des acides;
- 2° Etude des liaisons éthyléniques et carboxyles;
- 3° Comparaison des spectres des alcools et de leurs esters;
- 4° Etude des esters de bornyle et d'isobornyle.

I. — Spectres des acides.

Afin de déterminer ce qui, dans le spectre d'un ester, est attribuable au radical acide, nous avons fait les spectres des acides purs.

Raies Raman des acides gras (1).

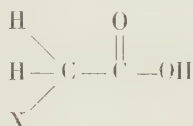
ACIDE FORMIQUE H CO OH			ACIDE ACÉTIQUE CH ³ CO OH			ACIDE PROPIONIQUE CH ³ CH ² CO OH			ACIDE BUTYRIQUE CH ³ (CH ²) ² CO OH		
L	U	I	L	U	I	L	U	I	L	U	I
4490,8	675	f2	4443,8	441	f2	4476,4	605	f1	4448	462	f1
4568,5	1056	f1	79	618	n3	4525,1	846	an 8	4528,5	861	f3
98	1196	f3	4535,4	895	n40	72,8	1076	f2	32,6	882	f3
4640	1392	f5	4633	1360	f3	4647,2	1426	f4	65,3	1040	f3
95,4	1647	f2	48,2	1431	b4	54,5	1460	f4	78,2	1102	f2
			99,5	1666	f2	97	1654	f1	4646,2	1422	f1
									53,0	1453	f2
									97,6	1677	f1

Dans ces spectres, nous trouvons la raie du groupe carboxyle sur une fréquence voisine de 1650^{cm}-1. L'élévation de la fréquence de cette raie dans l'acide acétique 1666 peut

(1) Nous avons comparé nos spectres avec ceux qu'avait obtenus Kohlrausch: *Der Smekal Raman effect*. Ayant déshydraté les acides analysés, nous constatons que nous ne retrouvons pas certaines raies que signale cet auteur : les raies 514 et 793 de l'acide formique; 1277 de l'acide acétique; 497, 770 et 1134 de l'acide propionique, et 495 de l'acide butyrique.

s'expliquer par la substitution d'un groupe CH_3 à l'hydrogène de l'acide formique.

Pour les acides supérieurs, la fréquence se stabilise, la substitution n'agit plus sur le groupe carboxyle, qui semble alors vibrer séparément avec le CH_2 et l' OH



indépendamment des autres substitutions que l'on pourrait faire.

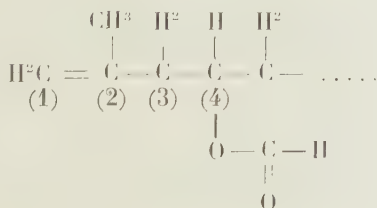
II. — *Etude des liaisons éthyléniques et carboxyle.*

Dans le spectre des éthers sels, les raies correspondant aux liaisons éthyléniques conservent les fréquences qu'elles avaient dans l'alcool primitif, tandis que la raie du groupe carboxyle de l'acide se trouve déplacée. (Voir tableaux III, IV, et croquis III, IV.)

Ceci peut être attribué à deux causes :

- 1° le poids du radical acide est trop faible vis-à-vis de la molécule de l'alcool (P.M. = 137) et ne crée pas un déséquilibre suffisant;
- 2° la substitution est trop loin de la liaison éthylénique.

Si nous prenons le cas du formiate d'isopulégyle, nous voyons que la substitution du radical acyle sur le carbone 4 n'a que peu de chance de modifier la position de la raie éthylénique.



Pour qu'il y ait déplacement, il faudrait que la substitution se soit faite sur les carbones 1 et 2 ou encore sur le carbone 3, comme l'a montré Bourguel⁽²⁾.

D'autre part, dans aucun cas nous ne trouverons dans un éther sel de liaison éthylénique conjuguée avec la liaison carboxyle. Nous ne pouvons donc pas attribuer le déplacement de la raie de ce groupement à la liaison éthylénique. D'ailleurs ce déplacement subsiste dans les éthers sels saturés.

Le décalage de la raie engendrée par la vibration de la fonction carboxyle ne pouvant pas s'expliquer par la conjugaison, nous devons donc admettre qu'il a été provoqué par la substitution.

Dans nos esters, nous voyons cette raie passer successivement des fréquences de 1 725 pour les formiates à 1 739 pour les acétates, puis cette raie se stabilise sur cette dernière fréquence pour les propionates et butyrates. (Voir tableaux V, VI, et croquis V.)

Dans le spectre de l'acide formique, nous trouvons la raie du groupement $C=O$ sur 1 647. Le fait de substituer, à un hydrogène de l'acide, la molécule de l'alcool, a élevé la fréquence de 78 unités Raman, alors que pour les acétates l'élévation n'est plus que de 73.

Bourguel, étudiant les substitutions, trouva que plusieurs substitutions agissaient comme si chacune d'elles était seule, mais que l'effet n'en était pas additif et que la répétition d'une même substitution en affaiblissait l'importance.

Bourguel avait remarqué cela pour les dérivés éthyléniques et observait la variation de la fréquence de la double liaison.

Appliquons ceci aux groupements carboxyles.

L'examen des spectres des acides nous montre que la substitution d'un radical méthyle augmente la fréquence et que

(2) Bourguel, *Applications de l'effet Raman à la chimie organique* (Bull. Soc. chim., 1933, p. 495).

la substitution d'un autre radical affaiblit l'effet du premier.

Nous trouvons, en effet, pour les acides :

Fréquences des C=O :

Acide formique = 1647	Acide acétique = 1666
Acide propionique = 1654	Acide butyrique = 1657

Dans les spectres des esters, nous voyons que l'alcool est assimilable à un radical très puissant qui augmente la fréquence du groupement C=O de 78 unités Raman pour les formiates. Le passage à l'acétate n'étant qu'une substitution d'un radical méthyle va se traduire approximativement par l'addition de deux substitutions :

une substitution de l'hydrogène de l'acide formique à l'alcool (passage à l'éther formique)=78 unités Raman;
+ une substitution de radical méthyle (passage de l'acide formique à l'acide acétique)=49 unités Raman.

Nous devrions donc trouver la raie du groupement carboxyle de l'éther sel d'un alcool en $C^{10}H^{18}O$ ou $C^{10}H^{20}O$ sur une fréquence de 1 748^{cm-1}. L'expérience montre que cette raie se trouve sur une fréquence légèrement plus basse (1 739). Les calculs coïncident exactement pour les esters propioniques et butyriques.

L'éthérification d'un alcool terpénique, tout en élevant la fréquence du groupement C=O de l'éther sel, affaiblit l'effet de la première substitution de radical méthyle qui, elle, annule l'effet des autres substitutions, et nous obtenons ainsi une stabilisation de la fréquence de la fonction éther sel dans les termes supérieurs en chaîne linéaire.

III. — *Comparaison des spectres des alcools et de leurs esters sels.*

De l'examen des spectres des alcools et de leurs esters (voir tableaux II, III, et croquis II, III), il ressort que ces spectres ont entre eux des analogies frappantes.

Le passage de l'alcool à l'éther sel, du moins pour ceux que nous avons étudiés ayant un radical acyle de faible poids moléculaire, ne se traduit que par de faibles décalages des raies. La raie du groupement C=O est déplacée. Les autres raies du spectre de l'acide paraissent disparues ou du moins très affaiblies. Le spectre de l'alcool est, lui, généralement assez peu touché. Sont seulement nettement déplacées dans les spectres des formiates, les raies fortes : 775 pour l'isopulégol, reportée à 761, et 771 pour le menthol, reportée à 755. Le spectre du radical acide est très influencé par la molécule associée dans l'éther sel. Les déformations paraissent moins fortes, d'ailleurs, dans les spectres d'acides gras homologues.

Voici, en effet, les différences que l'on observe dans les spectres des alcools et de leurs esters, en nous limitant aux raies d'intensité assez fortes :

MENTHOL ET ESTERS.

MENTHOL		FORMIATE		ACÉTATE	
RAIES DIFFÉRENTES					
771	an10	755	an10	771	an10
—	—	799	an8	—	—
875	f3	885	f3	875	an4
1046	an8	1041	an5	1041	an8
—	—	1725	f3	1725	f3
RAIES COMMUNES					
291	f2	289	f5	291	an3
466	f3	466	f2	503	—
503	f4	506	f3	—	f2
806	f4	806	an6	806	f3
846	f4	842	f1	846	f1
922	f4	922	f3	922	f2
1181	f8	1181	f8	1181	f8
1245	an3	1245	an5	1245	an5
1270	f2	1270	f4	1270	f3

ISOPULÉGOL ET ESTERS.

ISOPULÉGOL		FORMIATE		ACÉTATE	
RAIES DIFFÉRENTES					
298	an6	309	f3	321	f3
—	—	312	an3	—	—
775	an10	761	an4	775	n8
—	—	913	f3	913	f1
—	—	1725	f4	1740	f3
RAIES COMMUNES					
399	an2	399	f2	399	f1
528	an3	528	f2	528	an3
891	f3	89	f4	291	f3
1053	an5	65	f4	1048	f3
1085	f1	08	f4	1085	f2
1124	B6	1136	f4	1138	f3
1235	an5	1235	an4	1235	f3
1351	f8	1351	f4	1351	f3
1403	f4	1403	f2	1403	an3
1645	an12	1645	n15	1645	n10

Les raies 1 725 et 1 739 sont attribuables à la liaison C=O des groupements acyles. Dans les spectres des acides formiques et acétiques, les fréquences correspondantes étaient respectivement de 1 647 et 1 666.

En dehors de ces raies, on trouve dans les spectres des esters quelques raies supplémentaires : 793 dans le formiate de menthyle, 312 et 913 dans le formiate d'isopulégyle, qui ne peuvent être que difficilement identifiées comme des raies du radical acyle.

IV. — *Etude des spectres des esters, des bornéols et isobornéols.*

Les bornéols, fondant à 202 degrés, rendaient impossible l'analyse spectrale; nous avons donc étudié leurs esters liquides ou fondant à basse température.

Nous avons divisé cette étude en trois parties :

- 1° Etude parallèle des spectres des esters des deux isomères;
- 2° Distinction des isomères cis et trans au moyen de l'effet Raman;
- 3° Attribution des raies des esters sels aux radicaux alcooliques dont ils dérivent.

1° Etude parallèle des spectres des éthers sels des deux isomères.

Comme MM. Dupont, Daure et Allard⁽³⁾, nous avons divisé les spectres en quatre groupes des raies : A, B, C, D.

A. — Fréquence comprise entre 1 600 et 1 700;

B. — 1 400-1 500;

C. — 950 à 850;

D. — 850 à 550.

Nous signalerons toutefois les raies les plus intenses et caractéristiques dans la plage 950-1 400 unités Raman, afin de mieux faire ressortir les différences qui existent entre ces esters de bornyle et d'isobornyle, isomères cis-trans (Voir tableaux V, VI, et croquis V).

ESTERS FORMIQUES.

Raie A. — Vers les fréquences 1 600-1 700, nous devons rencontrer les raies caractéristiques C=C et C=O⁽⁴⁾.

Le bornéol étant un alcool saturé, nous ne trouvons qu'une seule raie caractérisant la double liaison C=O du groupement carboxyle de l'ester obtenu. Nos formiates présentent tous les deux cette raie sur la même fréquence 1 727.

Raie B. — La bande B, qui caractérise les liaisons entre carbones, se dédouble d'une façon assez nette en une bande

(3) Dupont, Daure et Allard, *Bull. Soc. chim.*, 1932, p. 1401.

(4) Bourguet et Daure, *Bull. Soc. chim.*, 4, t. 47, p. 1356.

et deux raies dans le formiate de bornyle, alors que dans son isomère nous trouvons à la place de la bande un doublet et une raie floue.

Fréquence comprise entre 1 400 et 950. — Nous trouvons dans les deux spectres des raies assez nettes de fréquences très voisines 1 082-1 083. Dans la forme iso, une raie assez caractéristique se trouve en 1 023.

Raie C. — De 950 à 850, seules les raies 912, 884, assez intenses, peuvent servir à l'identification de l'ester du bornéol naturel. Dans le formiate d'isobornyle, nous trouvons une seule raie intéressante, 857.

Raie D. — C'est entre 500 et 850 unités Raman que nous voyons d'une façon extrêmement nette se manifester les différences existant entre les formes cis et trans. Dans cette partie du spectre, il existe, comme dans tous les composés terpéniques, des raies nettes et caractéristiques.

Le formiate de bornyle possède sur cette gamme de fréquence une raie très nette en 655 et un doublet 586-600. Dans l'éther de l'isobornéol, nous retrouvons cette raie 655, mais d'intensité bien inférieure. En 627 se trouve également une raie que nous rencontrons dans tous les esters de l'isobornéol.

ESTERS ACÉTIQUES :

Raie A. — La raie relative au groupement $C = O$ se trouve au même endroit dans nos deux esters.

Raie B. — L'acétate, comme d'ailleurs tous les esters du bornéol vrai, a une bande attribuable aux liaisons entre carbones absolument semblable à celle du formiate. De même, nous rencontrons dans tous les esters de l'isobornéol une bande identique à celle que nous avons décrite pour le formiate.

De 1 400 à 950. — La raie 1 083, plus ou moins nette et intense, se retrouve encore dans les deux spectres. La raie 1 304 du bornéol vrai ne semble pas être particulière à l'acétate,

car en 1 306 nous la trouvons un peu plus forte, mais floue. Il en est de même de la raie 1 019 de l'acétate d'isobornyle.

Raie C. — Aucune raie intense dans cette partie de spectre ne vient les différencier. Toutefois, deux raies nettes qui existaient dans les esters formiques ne subsistent plus dans les acétates.

Raie D. — Comme dans les esters étudiés précédemment, c'est là que se trouvent les différences les plus sensibles entre les deux acétates.

Nous retrouvons encore dans ces deux spectres la raie 653. Les autres raies intenses sont : pour le bornéol vrai, 641-593, et pour son isomère, 624-535.

ESTERS PROPIONIQUES ET BUTYRIQUES :

Nous n'étudierons pas en détail les spectres de ces esters, car, malgré la dissymétrie qu'aurait dû provoquer l'introduction des groupements propioniques et butyriques de poids moléculaires relativement élevés, ils présentent des analogies frappantes avec les spectres précédemment étudiés. Toutefois, il était nécessaire de posséder ces spectres afin de ne pas confondre des raies propres à l'acide introduit ou des raies décalées avec celles susceptibles d'être attribuées aux radicaux alcooliques.

Les esters propioniques et butyriques du bornéol vrai nous ont donné de bons spectres, alors que ceux de l'isobornéol, passables pour le propionate, étaient franchement mauvais pour le butyrate.

Ces produits, fraîchement distillés, sont peu colorés et, bien qu'ils soient dans le vide, jaunissent rapidement sous l'action des rayons ultra-violets. Ils ont donc tendance à donner des clichés voilés du côté des grandes longueurs d'onde. Malgré cela, on peut constater que les raies fortes de ces esters se retrouvent bien sur les mêmes fréquences que dans le formiate.

Comparaison des raies des esters bornyliques.

FORMIATE		ACÉTATE		PROPIONATE		BUTYRATE	
RAIES DIFFÉRENTES							
389	f 4						
501	an 5	544	f 1	518	f 2	507	f 2
586	f 3						
		641	an 10				
729	f 3	747	f 2	749	f 4	447	f 2
881	n 4	888	f 3	Bande		Bande	
913	an 4	906	f 3	918	an 14	917	f 2
		921	f 3				
1725	f 5	1739	f 3	1739	f 3	1739	f 2
RAIES COMMUNES							
526	f 2	527	f 1	527	f 1	523	f 1
590	f 5	593	an 6	596	f 5	596	f 3
655	n 10	654	an 10	655	an 10	652	an 6
822	f 5	824	f 2	823	f 3	824	f 1
1083	an 6	1083	an 8	1082	n 8	1181	n 4
1114	f 4	1112	f 3	1113	f 3	1111	f 2
1230	f 7	1230	f 4	1230	f 8	Bande	
1257	f 4	1252	f 3	1254	f 4	1252	f 2
1281	f 4	1281	f 2	1282	f 8	1281	f 1
1306	f 5	1304	an 4	1308	an 5	1381	f 3

Comparaison des raies des esters isobornyliques.

FORMIATE		ACÉTATE		PROPIONATE		BUTYRATE	
RAIES DIFFÉRENTES							
313	f 2	898	f 3	893	f 3	893	Bande
		921	f 3	915	an 2	923	
1725	f 3	1739	f 2	1739	f 2		
RAIES COMMUNES							
237	f 3	237	f 2	242	f 1		
530	an 3	535	an 3	536			
627	n 8	624	an 10	628		623	f 3
655	n 8	655	f 3	655		652	f 2
857	an 4	855	f 3	Bande		Bande	
1023	an 4	1019	an 3	1024	f 3	1021	f 6
1049	f 1	1085	f 2			1048	f 1
1085	an 5	1085	an 3	1085	f 4	1084	f 2
1114	f 3	1110	f 2	1110	f 2	1110	f 1
1276	f 2	1278	f 1	1274	f 2		
1293	an 3	1296	f 1	1295	f 2		

2° Distinction des isomères cis et trans par l'effet Raman.

L'observation des tableaux précédents conduit à deux remarques du plus haut intérêt :

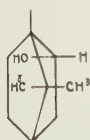
1° Les spectres des esters du bornéol et ceux de l'isobornéol sont nettement différents;

2° Si l'on compare les spectres des divers esters, ils sont pratiquement identiques (sauf les raies attribuables à la liaison C=O) dans les cas de l'isobornéol; ils sont, au contraire, très nettement différents dans le cas du bornéol.

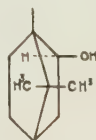
Les bornéols, jusqu'à présent, ne pouvaient être différenciés que par leur résistance à déshydratation et leur vitesse d'éthérisation.

L'effet Raman nous donne, nous le voyons, un moyen simple de caractériser ces bornéols, ou du moins leurs esters, sans les détruire.

Vavon et Peignier ⁽⁵⁾, de leur étude des bornéols et de leurs esters, ont conclu que le bornéol (I) est de la forme trans et que l'isobornéol (II) est de la forme cis.



I



II

Ce sont ces différences spatiales qui se reflètent dans les spectres des deux alcools ou de leurs esters.

Mais, il y a mieux; nous avons vu que les spectres des divers esters du bornéol variaient beaucoup avec le poids du radical acyle, tandis que pour l'isobornéol il n'y avait que de très faibles différences.

On doit conclure que le radical acyle a peu d'influence sur l'équilibre de la molécule quand il est en position cis par

(5) Vavon et Peignier, *Bull. Soc. chim.*, 1926, 34, p. 924.

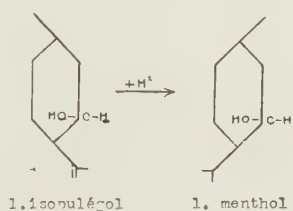
rapport au pont, mais que son influence devient très grande quand il est en position trans.

Cette conclusion est-elle en accord avec les résultats trouvés par nous avec les esters des autres alcools terpéniques ?

Le menthol vrai a son groupement oxhydrile en cis par rapport au radical isopropyle. Nous avons bien constaté l'identité presque absolue des spectres des divers esters de menthyle et du menthol lui-même.

Un résultat semblable a été obtenu avec les esters d'isopulégyle.

Or R. Naves ⁽⁶⁾ attribue au l. isopulégol la disposition trans. Nos résultats paraissent en contradiction avec la formule donnée par cet auteur.



Mais Pickard et ses collaborateurs ⁽⁷⁾ avaient observé que l'hydrogénation du l. isopulégol par le palladium colloïdal conduisait au l. menthol. Nous avons nous-même vérifié que l'hydrogénation par le noir de platine nous donnait du menthol caractérisable par son spectre. La formule spatiale donnée par Naves nous paraît donc douteuse, car on conçoit assez difficilement cette isomérisation cis-trans par une simple hydrogénation catalytique.

3° Essais d'attribution des raies des esters bornyliques aux radicaux alcooliques dont ils dérivent.

Nous avons vu précédemment qu'il était possible, dans certains cas, connaissant le spectre d'un ester formique, d'en déduire certaines raies de l'alcool générateur. Pour

(6) R. Naves, *Parfums de France*, 1928, p. 202.

(7) Howson Pickard, *Chem. Soc.*, 117, 1248, 1920.

l'attribution de ces raies, la connaissance d'un seul spectre d'ester ne serait pas suffisant. Les acides formiques et acétiques ayant des raies à des places nettement différentes permettront de relever ces raies, et nous pourrons d'autant mieux effectuer ce travail puisque nous avons les spectres des esters propioniques et butyriques.

A. — RAIES CARACTÉRISTIQUES.

FORMIATES			
DE BORNYLE		D'ISOBORNYLE	
U	I	U	I
501	an 5	530	an 6
586	f 3	627	n 8
600	f 5	857	an 4
881	n 4	1013	an 4
912	an 4	1293	an 3
ACÉTATES			
DE BORNYLE		D'ISOBORNYLE	
U	I	U	I
593	an 6	535	an 3
641	an 10	624	an 10
1374	an 3	1019	an 3
PROPIONATES			
DE BORNYLE		D'ISOBORNYLE	
U	I	U	I
749	f 4	628	f 8
938	f 5	893	f 3
1082	n 8	1034	f 3
1230	f 8		
1308	an 5		

B. — RAIES ATTRIBUABLES AUX RADICAUX ALCOOLIQUES.

Nous croyons qu'il nous est possible d'attribuer aux radicaux bornyle et isobornyle les raies que nous avons relevées précédemment (page 69) comme se trouvant dans tous les esters d'une même variété et qu'elles peuvent servir à l'identification des bornéols.

Les raies les plus caractéristiques sont :

Pour le bornéol : 600 (f3) — 1230 (f7) — 1306 (f3);

Pour l'isobornéol : 627 (n8) — 837 (an4) — 1023 (an4)

Trois raies seulement se retrouvent dans les esters des deux alcools. Ce sont les raies : 655 (n8) — 1082 (an5) — 1110 (f4).

CONCLUSIONS

Au cours de ces recherches :

I. — Nous avons signalé les spectres Raman de quelques alcools : menthol, carvomenthol, isopulégol, dihydrocarvéol, terpinéol α , et de quelques esters terpéniques, en particulier ceux des bornéols.

II. — Nous avons montré l'influence de la conjugaison sur l'emplacement des raies de double liaison et pu expliquer l'anomalie que présentait le spectre de la carvone.

III. — Nous avons mis en évidence la perturbation apportée dans la molécule par le radical oxhydrile.

IV. — Nous avons montré qu'il existait une correspondance parfaite entre les liaisons éthyléniques des carbures et des alcools. Par ce procédé, nous avons pu prévoir où se trouveraient les raies des liaisons éthyléniques de certains alcools dont l'obtention est très difficile, tels que le pulégol, le carvotanacétol, les terpinéols β et γ .

V. — Nous avons essayé de mettre en évidence le lien qui existe, au point de vue spectrographique, entre un éther sel et un alcool, et que l'on pouvait dans le cas d'isomères cis, par rapport au radical isopropyle, déduire la plupart des raies d'un alcool lorsque l'on a un éther sel dont le radical acyle est faible.

VI. — Nous avons montré qu'en série terpénique les dérivés cis et trans ont des spectres nettement différents et que l'effet Raman pouvait être un moyen sûr et rapide d'identification de ces isomères.

VU : *Le Doyen,*
G. DUPONT.

VU : BON A IMPRIMER :

Le Président,
G. DUPONT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 24 octobre 1933.

Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

